



Développement de nouveaux matériaux polymères ignifugeants par la voie extrusion réactive

Jihane Sahyoun

► To cite this version:

Jihane Sahyoun. Développement de nouveaux matériaux polymères ignifugeants par la voie extrusion réactive. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10360 . tel-01132942

HAL Id: tel-01132942

<https://theses.hal.science/tel-01132942>

Submitted on 18 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

Présentée devant

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

Pour obtenir

LE DIPLÔME DE DOCTORAT

Formation doctorale

**MATÉRIAUX POLYMÈRES ET COMPOSITES
ÉCOLE DOCTORALE MATÉRIAUX DE LYON**

Présentée et soutenue publiquement le

22 Décembre 2014

Par

Jihane SAHYOUN

**Développement de nouveaux matériaux polymères
ignifugeants par la voie extrusion réactive**

JURY :

Mme Véronique BOUNOR-LEGARÉ
Mme Jocelyne BRENDLÉ
M. Giovanni CAMINO
M. Philippe CASSAGNAU
M. José-Marie LOPEZ-CUESTA
M. Rodolphe SONNIER

Chargé de recherches CNRS - Co-directrice de thèse
Professeur (Université de Haute Alsace) - Rapporteur
Professeur (Université de Turin) - Rapporteur
Professeur (Université de Lyon 1) - Directeur de thèse
Professeur (École des Mines d'Alès) – Examineur
Maître assistant (École des Mines d'Alès) – Membre invité

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Études et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Directeur Général des Services

M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTÉ

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DÉPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Directeur : Mme Caroline FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. P. FOURNIER

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

**« Tout obstacle renforce la détermination.
Celui qui s'est fixé un but n'en change pas »**
(Léonard De Vinci)

A ma famille,

Et à tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR 5223 à l'Université de Lyon 1, je tiens donc à remercier le Professeur Philippe Cassagnau de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Étant également mon directeur de thèse, je tiens à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée en me confiant ce travail, sa présence, son esprit critique et surtout sa bonne humeur...

Mon vif remerciement s'adresse aussi tout naturellement à ma co-directrice de thèse, Madame Véronique Bounor-Legaré : Merci de votre présence pendant ces trois années de thèse malgré votre emploi de temps surchargé. Merci de m'avoir permis d'aborder ce travail sous divers aspects et de m'avoir laissé une grande autonomie dans sa réalisation... Votre patience, votre sourire, vos encouragements et votre confiance m'ont été très précieux. J'ai eu un énorme plaisir de travailler avec vous.

Je suis très honorée et reconnaissante envers le Professeur Giovanni Camino et le Professeur Jocelyne Brendlé pour leur rôle de rapporteur et membres du jury de thèse. Je tiens à leur remercier pour leurs temps et leurs compétences pour juger ce travail.

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire est le fruit de la collaboration entre l'IMP@Lyon 1 et le laboratoire de Centre de Matériaux des Mines d'Alès (C2MA). Je tiens donc à remercier le Professeur José-Marie Lopez-Cuesta de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté d'être le président du jury.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur Laurent Ferry et Docteur Rodolphe Sonnier de m'avoir aidée et co-encadrée tout au long de ce travail. Leurs apports scientifiques sur l'aspect « comportement au feu », leurs disponibilités mais aussi leurs gentillesse ont contribué à rendre cette expérience enrichissante et agréable. « Merci également pour votre patience dans les explications et les corrections ». Je remercie Rodolphe pour toutes les discussions scientifiques, son implication dans l'analyse et la compréhension des données et enfin pour sa participation au jury de thèse.

Ma gratitude s'adresse également aux différents financeurs du projet SYRIMAP. Merci pour leur soutien et leur confiance.

Concernant l'aspect technique, je tiens particulièrement à exprimer mes remerciements à Flavien Mélis, sans qui l'extrusion et la préparation des mélanges n'auraient jamais abouti.

Merci Flavien pour ta bonne humeur extraordinaire, ton aide, ton soutien et la correction de mon petit accent en français...

Tout en restant dans le domaine de la mise en œuvre, je remercie également Adrien Tauleigne (IMP) et Sylvain Buonomo (C2MA) pour leurs présences et leurs aides aux managements de la presse à injection.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Fernande Boisson du service de RMN du liquide pour sa considérable contribution au projet, sa disponibilité et son implication dans la compréhension des résultats de certaines études. Merci également à Christine Lucas du service RMN du solide et au centre de Microscopie et en particulier Pierre Alcouffe, Thierry Tamet du labo IMP et Jean-Marie Taulemesse du labo C2MA, sans leur travail je n'aurais pas pu illustrer mon travail avec de si beaux clichés.

Je remercie sincèrement l'ensemble du personnel du laboratoire pour tous ces moments partagés dans la bonne humeur: Sylvie, Nadia, Sabine, Olivier... Au cours de ces années à l'IMP, j'ai eu la chance de rencontrer des personnes formidables qui sont devenues de véritables ami(e)s : ma petite Marie, PePe, KDP, Marine, Ramona, Alice, Denis, Julien, Aline, Romina, Maher, Mickael et Cyrille ... Je ne manquerais pas de remercier les nouveaux doctorants et stagiaires pour leur gentillesse et leur soutien. Pour finir par les meilleurs, les collègues du bureau 425! « You rock guys », je n'oublierai jamais les moments agréables que nous avons partagé ensemble : Tattou, sunshine, syl20 et enfin Juju ma collègue du « Team feu » et ma chère amie... Je vous aime tous !

Une pensée très particulière à mes amis franco-libanais : Manuela, Mira, Jean, Joseph, Jessy, Racha, Joumana, Josiane, Diana, Nada, Marie-Claire, Bassel, Patricia, Salem, Mickel, P Robert, P Elie, Peter, les Oueiny et Roland. Vous êtes ma deuxième famille à Lyon!

Finalement, j'aimerais remercier ma famille, mes adorables parents Elias et Rita, mes sœurs Marleine, Nissrine et leurs adorables enfants ainsi que mon frère Joe qui m'ont soutenu moralement et encouragé pendant ces années, grâce à vous rien n'est jamais impossible. Vous étiez présents pour écarter les doutes, et partager les joies... Mon dernier remerciement revient à celui qui occupe mon cœur et que je remercie pour sa patience, son calme et pour m'avoir encouragée jusqu'à la fin de cette thèse.

Et à vous lecteurs, courage pour cette lecture!

Abréviations et notations

AIBN	Azobisisobutyronitrile
Al(OH) ₃	Trihydroxyde d'aluminium (ATH)
AlPi	Tris(diéthylphosphinate) d'aluminium
APP	Polyphosphate d'ammonium
ATG	Analyse thermogravimétrique
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
CG	Chromatographie en phase gazeuse
CO	Monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de carbone
CP	Polarisation croisée
Cr(acac) ₃	Triacétylacétonate de chrome
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène 10-oxide
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy – Spectrométrie en dispersion des rayons X
EHC	Effective heat of combustion – Chaleur efficace de combustion
GF/FV	Glass fiber, fibres de verre
HCN	Cyanure d'hydrogène
HMDS	Hexaméthylidisilane
HRC	Heat release capacity – Capacité calorifique
HRR	Heat Release Rate, débit calorifique
I	Intensité
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
LOI	Limiting oxygen index, indice limite d'oxygène

LOY	Low oriented yarn – Fil faiblement orienté
MAS	Magic Angle Spinning – Rotation à l’angle magique
MC	Cyanurate de mélamine
MEB	Microscopie électronique à balayage
Mélamine	2,4,6-triamino-1,3,5 triazine
MET	Microscopie électronique en transmission
Mg(OH) ₂	Dihydroxyde de magnésium
MMT	Montmorillonites
MPP	Polyphosphate de mélamine
NH ₃	Ammoniac
NMA	N-méthylacétamide
OI	Oxygen index – Indice d’oxygène
P	Pression
PA6	Polyamide 6
PA66	Polyamide 6,6
PCFC	Pyrolysis-combustion flow calorimeter – Microcalorimètre de combustion
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PS	Polystyrène
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SiN	N-(3-triéthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole
SiP	Diéthylphosphatoéthyltriéthoxysilane, (DPTES)
SM	Spectromètre de masse
TEOS	Tétraéthoxysilane
THR	Total heat release – Chaleur totale dégagée
TMOS	Tétraméthoxysilane
TMS	Tétraméthylsilane
Tonset	Température de début de décomposition

TPOS	Tétrapropoxysilane
TTPI	Tris(3-triméthoxysilylpropyl)-isocyanurate
VTES	Vinyltriéthoxysilane
ZnB	Borate de zinc

Table des matières

Remerciements	i
Abréviations et notations	iii
Liste des Figures	xv
Liste des Tableaux	xix
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I :	7
Étude bibliographique : PA66 et Stratégie d'amélioration de ses propriétés feu	7
I. Le PA 66 : État de l'art	9
I.1. Historique, synthèse et structure	9
I.2. Propriétés et applications	10
I.3. Dégradation thermique des polyamides	11
I.3.1. Dégradation thermique du PA6 et du PA66	12
I.3.2. Mécanisme de dégradation thermique du PA66	13
II. Stratégie d'amélioration des propriétés feu des thermoplastiques	15
II.1. Généralités sur la combustion des polymères	16
II.1.1. L'échauffement	17
II.1.2. La décomposition	17
II.1.3. L'inflammation et la propagation	18
II.2. Grandes familles des retardateurs de flamme : mécanismes d'action	19
II.2.1. Action physique	19
II.2.2. Action chimique	19
II.2.3. Action physico-chimique	20
II.3. Ignifugation du PA66	21
II.3.1. Les retardateurs de flamme inorganiques hydratés	21
II.3.2. Les retardateurs de flamme à base de phosphore	22
II.3.3. Les retardateurs de flamme à base d'azote	26

II.3.4. <i>Les nanocharges</i>	28
II.4. Conclusion.....	29
III. Le procédé sol-gel : applications à l'ignifugation	30
III.1. Généralités sur le procédé sol-gel hydrolytique	30
III.2. Synthèse de silice fonctionnalisée par un groupement contenant du phosphore : applications potentielles pour l'ignifugation	32
IV. Conclusion sur l'étude bibliographique.....	37
V. Références bibliographiques.....	38
CHAPITRE II :	45
Matériaux et techniques expérimentales	45
I. Matériaux : caractéristiques des produits utilisés	47
I.1. Matrice copolymère.....	47
I.2. Précurseurs alcoxysilanes.....	47
I.3. Retardateurs de flamme commerciaux	49
I.4. Autres produits utilisés	49
II. Techniques utilisées.....	51
II.1. Transformation à l'état fondu.....	51
II.1.1. <i>Extrusion réactive</i>	51
II.1.2. <i>Presse – injection</i>	52
II.2. Caractérisations structurales et physicochimiques des matériaux.....	53
II.2.1. <i>RMN du liquide</i>	53
II.2.2. <i>Viscosimétrie en solution</i>	54
II.2.3. <i>Microscopie électronique</i>	55
II.2.4. <i>Analyses élémentaires</i>	55
II.2.5. <i>RMN du solide</i>	56
II.2.6. <i>Mesures rhéologiques</i>	56
II.2.7. <i>Analyses thermogravimétriques (ATG)</i>	57
II.3. Propriétés feu: suivi de gaz et analyse des résidus	57

II.3.1. <i>Analyses thermogravimétriques couplées à un spectromètre Infrarouge (ATG/IR)</i>	57
II.3.2. <i>Thermogravimétrie couplée chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (ATG/CG/SM)</i>	57
II.3.3. <i>Microcalorimètre de combustion (PCFC)</i>	58
II.3.4. <i>Cône calorimètre couplé à un spectromètre Infrarouge</i>	59
III. Références Bibliographiques	61
CHAPITRE III:	63
Publication 1: “Influence of organophosphorous silica precursor on the thermal and fire behaviour of a PA66/PA6 copolymer”	63
I. Objectifs:	65
II. Introduction	67
III. Experimental.....	69
III.1. Materials / preparation of compounds.....	69
III.2. Characterization of Thermal Decomposition	70
III.2.1. <i>Thermogravimetric analysis (TGA)</i>	70
III.2.2. <i>TG Coupled Gas Chromatography and Mass Spectroscopy (TG-GC-MS)</i>	70
III.2.3. <i>TG Coupled with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (TG-FTIR)</i> ..	71
III.2.4. <i>Pyrolysis-Combustion Flow Calorimeter (PCFC)</i>	71
III.3. Characterization of Fire Behaviour	72
III.3.1. <i>Cone Calorimeter (CC)</i>	72
III.3.2. <i>CC Coupled Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>	72
III.3.3. <i>Residues morphology</i>	72
III.4. Elemental analysis	73
IV. Results and discussion	73
IV.1. Thermal decomposition.....	73
IV.1.1. <i>Thermal stability and residue</i>	73
IV.1.2. <i>Evolved gas analysis and decomposition mechanisms</i>	76

IV.2.	Fire Behaviour	80
IV.2.1.	<i>Cone Calorimeter data</i>	80
IV.2.2.	<i>Analysis of the gases responsible for the ignition</i>	82
IV.2.3.	<i>HRR curves and barrier effect study</i>	86
IV.2.4.	<i>Condensed phase study/barrier effect</i>	87
IV.3.	Effective heat of combustion and combustion efficiency	89
IV.4.	Total heat release	91
V.	Conclusion	91
VI.	Compléments d'études	93
VI.1.	Mise en oeuvre par extrusion réactive	93
VI.1.1.	<i>Paramètres expérimentaux de l'extrudeuse</i>	93
VI.1.2.	<i>Calculs de la concentration des précurseurs</i>	93
VI.2.	Stabilité du PA66/PA6	95
VI.2.1.	<i>Viscosimétrie en solution</i>	95
VI.2.2.	<i>Rhéologie dynamique</i>	95
VI.3.	Détermination du taux d'avancement des réactions d'hydrolyse-condensation	96
VI.3.1.	<i>Taux de condensation obtenu par RMN du solide du silicium</i>	96
VI.3.2.	<i>Stabilité de la liaison phosphonate à des hautes températures</i>	97
VI.4.	Étude morphologique	98
VII.	Conclusions sur la partie compléments d'études et la publication	101
VIII.	Références bibliographiques	103
CHAPITRE IV :	107
Synthèse <i>in situ</i> de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6		107
I.	Introduction	109
II.	Étude des systèmes à base de la charge silico-azotée TTPI	110
II.1.	Présentation du précurseur	110
II.2.	Caractérisation des composites	110

II.2.1.	<i>Mise en œuvre et calculs de la concentration des précurseurs</i>	110
II.2.2.	<i>Étude morphologique des systèmes</i>	111
II.2.3.	<i>Détermination du taux d'avancement des réactions d'hydrolyse- condensation</i>	112
II.3.	Stabilité thermique et comportement au feu des formulations	114
II.3.1.	<i>Dégradation thermique</i>	114
II.3.2.	<i>Essais au PCFC</i>	115
II.3.3.	<i>Essais au cône calorimètre</i>	116
II.4.	Conclusion	118
III.	Étude des systèmes à base de la charge silico-azotée SiN	119
III.1.	Présentation du précurseur	119
III.2.	Recherche de synergie entre le SiN et des composés phosphorés commerciaux	119
III.2.1.	<i>Mise en œuvre</i>	119
III.2.2.	<i>Caractérisation des composites</i>	120
III.2.3.	<i>Système SiN/DOPO</i>	123
III.2.4.	<i>Système SiN/EXOLIT OP1312</i>	128
III.3.	Conclusion	131
IV.	Étude de synergie possible entre le SiP et la mélamine pure	132
IV.1.	Dégradation thermique sous air	132
IV.2.	Comportement au feu	135
IV.3.	Conclusion	139
V.	Étude comparative du SiP par rapport à quelques composés commerciaux	139
V.1.	Essais au PCFC	140
V.2.	Essais au cône calorimètre	141
V.3.	Conclusion	143
VI.	Conclusions	144
VII.	Références bibliographiques	145

CHAPITRE V:	147
Publication 2: “Synthesis of a new organophosphorous alkoxysilane precursor and its effect on the thermal and fire behaviour of a PA66/PA6 copolymer”	147
I. Objectifs:	149
II. Introduction	151
III. Experimental.....	154
III.1. Materials.....	154
III.2. Synthesis of SiDOPO	154
III.3. Sample preparation.....	154
III.4. Measurements.....	155
IV. Results and discussion	158
IV.1. NMR characterization of SiDOPO.....	158
IV.2. ²⁹ Si NMR study of SiDOPO hydrolysis-condensation reactions in NMA solvent	160
IV.3. Composites morphology	163
IV.4. Thermal decomposition.....	164
IV.4.1. Thermal stability and residue	164
IV.4.2. Evolved gas analysis	167
IV.5. Flammability and Fire Behavior	170
IV.5.1. PCFC data	170
IV.5.2. Cone Calorimeter data	171
V. Conclusions	176
VI. Acknowledgments	177
VII. References	178
CHAPITRE VI :	183
Industrialisation et Filage	183
I. Filage : élaboration de produits finis	185
I.1. Matériaux et techniques expérimentales	185

Rhéologie capillaire	185
I.2. Procédé expérimental de filage et essais de faisabilité – Société Solvay.....	188
I.2.1. <i>Procédé expérimental</i>	188
I.2.2. <i>Essais de faisabilité</i>	190
I.3. Réalisation des tricots : tests au feu – Institut Français du textile et de l’habillement (ifth).....	194
I.4. Résultats et classement.....	197
I.5. Conclusion.....	198
II. Références Bibliographiques	199
CONCLUSION GÉNÉRALE	201
ANNEXES	209
I. Décomposition thermique sous hélium des composites présentés dans le Chapitre IV	211
II. Comportement rhéologique des composites.....	215
III. RMN du solide sur le résidu C11SiP	218
IV. Analyse structurale du précurseur TTPI.....	221
V. Analyse structurale du précurseur SiN	224
VI. Tests mécaniques et tests au feu réalisés par la société Addiplast	226
VII. Références Bibliographiques	228

Liste des Figures

Figure 1. Représentation schématique des liaisons hydrogène entre les chaînes de PA66.	10
Figure 2. Courbes ATG et DTG du PA 6 et du PA 66 sous azote [14].	12
Figure 3. Courbes ATG et DTG du PA 6 et du PA 66 sous air [14].	13
Figure 4. Mécanisme de formation de la cyclopentanone et ϵ -caprolactame [16].	14
Figure 5. Mécanisme de dégradation thermique du PA66 et formation de la cyclopentanone.	14
Figure 6. Mécanisme proposé pour la production d'un résidu non volatil à partir de nylon [19].	15
Figure 7. Schéma du triangle de feu.	16
Figure 8. Schéma de pyrolyse et de combustion d'un polymère.	17
Figure 9: La décomposition thermique de la mélamine et ses produits homologues.	26
Figure 10. Réactions d'hydrolyse-condensation d'un alkoxysilane [59].	31
Figure 11. Structure hybride de la résine époxy élaborée par Chiang et al. [64].	33
Figure 12. Schéma réactionnel de la formation de l'hybride [66].	34
Figure 13. Représentation schématique du greffage possible du DPTES sur la surface de tissu de coton [67].	34
Figure 14. Synthèse d'un nanocomposite PA6/silice fonctionnalisée.	35
Figure 15. Évolution des courbes HRR obtenues au cône calorimètre en fonction du temps pour un flux de 50 kW/m ² [59].	36
Figure 16. Structure chimique du Si-DOPO.	48
Figure 17. Profil des vis sans contre-filets.	52
Figure 18. Schéma de la presse à injecter «Krauss Maffei».	52
Figure 19. Couplage ATG/IST16/CG en mode stockage à gauche et injection à droite.	58
Figure 20. Schéma du principe d'un microcalorimètre de combustion.	59
Figure 21. Schéma du principe d'un cône calorimètre.	60
Figure 22. Evolution de la viscosité des matériaux préparés <i>in situ</i> .	96
Figure 23. Spectres RMN CP-MAS ²⁹ Si du C11SiP.	97
Figure 24. Spectres RMN CP-MAS ³¹ P du C11SiP (* bandes de rotation).	98
Figure 25. Clichés MEB du nanocomposite C11SiP.	99
Figure 26. Clichés MET du composite C11SiP.	99

Figure 27. Diagramme EDX obtenu sur une particule de l'échantillon C11SiP (tache claire).....	100
Figure 28. Clichés MEB du mélange C18SPN.	112
Figure 29. Spectres RMN CP-MAS ^{29}Si du C7TTPI et C18SPN.....	113
Figure 30. Courbes ATG sous air du Cop-PA et des composites C7TTPI et C18SPN. ..	115
Figure 31. Profils des courbes HRR du Cop-PA et des composites C7TTPI et C18SPN obtenues au PCFC.	116
Figure 32. Courbes de débit calorifique en fonction du temps du Cop-PA et des composites C7TTPI et C18SPN obtenues pour un flux de 50KW/m^2	117
Figure 33. Clichés photographiques des résidus C7TTPI (à gauche) et C18SPN (à droite).	118
Figure 34. Spectres RMN CP-MAS ^{29}Si du C12SiN, C15SiNDOPO et C15SiNEXOLIT.	122
Figure 35. Clichés MEB des mélanges C12SiN (a), C15SiNDOPO (b) et C15SiNEXOLIT (c,d).	123
Figure 36. Courbes ATG sous air du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou DOPO.....	125
Figure 37. Clichés photographiques des résidus C12SiN (a), C12DOPO (b) et C15SiNDOPO (c,d).....	127
Figure 38. Courbes de débit calorifique en fonction du temps du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou DOPO obtenues pour un flux de 50KW/m^2	127
Figure 39. Clichés MEB des résidus C12SiN(a), C10DOPO (b) et C15SiNDOPO (c)...	128
Figure 40. Courbes ATG sous air du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou EXOLIT.	129
Figure 41. Courbes de débit calorifique en fonction du temps du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou EXOLIT OP 1312 obtenues pour un flux de 50KW/m^2	130
Figure 42. Clichés photographiques des résidus C12SiN (a), C12EXOLIT (b) et C15SiNEXOLIT (c).	131
Figure 43. Courbes ATG sous air du Cop-PA, C11SiP et des composites à base de la mélamine.	134
Figure 44. Illustration de certaines structures chimiques possibles formés sur les tissus de coton traités [21].....	135
Figure 45. Courbes de débit calorifique en fonction du temps du Cop-PA et des systèmes C11SiP et C27SiPm obtenues pour un flux de 50KW/m^2	136
Figure 46. Clichés photographiques des résidus C11SiP (à droite) et C27SiPm (à gauche).	136

Figure 47. Courbes de débit calorifique en fonction du temps du Cop-PA et des systèmes à base du SiP et/ou mélamine obtenues pour un flux de 50KW/m ² .	137
Figure 48. Clichés photographiques des résidus C11Mélamine (à droite) et C11SiPm (à gauche).	138
Figure 49. Clichés MEB des résidus C11SiP (à gauche), C11SiPm (à droite)	139
Figure 50. Profils des courbes HRR du Cop-PA et des composites C11SiP, C10DOPO et C12EXOLIT obtenues au PCFC.	141
Figure 51. Courbes de débit calorifique en fonction du Cop-PA et des composites C11SiP, C10DOPO et C12EXOLIT obtenues pour un flux de 50KW/m ² .	142
Figure 52. Schéma du principe d'un rhéomètre capillaire.	186
Figure 53: Caractéristiques des filières utilisées.	187
Figure 54. Schéma des procédés du filage et d'étirage du PA66.	189
Figure 55. Empilement de filtres métalliques. La face d'entrée du polymère fondu à gauche et la face de sortie à droite.	190
Figure 56. Courbes $DP=f(V_p)$ du Cop-PA et C11SiP pour les différents rapports L/D (D=1mm) à T=270°C.	191
Figure 57: Droites $\log(\tau_{corr})=f(\log(\gamma_a))$ du Cop-PA vs C11SiP.	191
Figure 58: Viscosité $\eta = f$ (taux de cisaillement) du Cop-PA.	192
Figure 59. Clichés de microscopie optique du mélange C11SiP.	193
Figure 60. Essai au brûleur électrique à gauche et essai de gouttes à droite.	195
Figure 61. Schéma de l'essai de persistance et mesure de V_p selon la norme NF P 92-504.	197
Figure 62. Courbes ATG sous He du Cop-PA et des composites C7TTPI et C18SPN...	211
Figure 63. Courbes ATG sous He du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou DOPO.	212
Figure 64. Courbes ATG sous He du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou EXOLIT.	213
Figure 65. Courbes ATG sous He du Cop-PA, C11SiP et des composites à base de la mélamine.	214
Figure 66. Evolution de la viscosité en fonction de la fréquence pour les composites à base de SiP et/ou de mélamine.	215
Figure 67. Evolution de la viscosité en fonction de la fréquence pour les composites à base de phosphore.	216
Figure 68. Evolution de la viscosité en fonction de la fréquence pour les composites à base de SiN et/DOPO ou Exolit.	217
Figure 69. Spectre de RMN solide du ¹ H du résidu C11SiP.	218

Figure 70. Spectre RMN du ^{31}P du résidu C11SiP.....	219
Figure 71. Spectre RMN du solide du ^{29}Si du résidu C11SiP.....	220
Figure 72. Structure cristalline $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ et représentation de la liaison Si-O-P observée [4].	220
Figure 73. Spectre RMN du ^1H du TTPI.....	221
Figure 74. Spectre RMN du ^{13}C du TTPI.....	222
Figure 75. Spectre RMN du ^{29}Si du TTPI.....	223
Figure 76. Spectre RMN du ^1H du SiN.....	224
Figure 77. Spectre RMN du ^{13}C du SiN.....	225
Figure 78. Spectre RMN du ^{29}Si du SiN.....	225

Liste des Tableaux

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques du copolymère de PA66.....	47
Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques des alcoxysilanes utilisés.....	48
Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques des retardateurs de flamme utilisés.....	49
Tableau 4. Structure et propriétés chimiques des produits utilisés.	50
Tableau 5. Conditions de moulage de référence.	53
Tableau 6. Conditions d'injection de la Babyplast.....	53
Tableau 7. Grandeurs principales d'un test au cône calorimètre.	61
Tableau 8. Résultats des analyses élémentaires des nanocomposites synthétisés <i>in situ</i> ...	93
Tableau 9. Paramètres de solubilité du PA66 et du précurseur SiP hydrolysé et/ou condensé.	94
Tableau 10. Masse molaire viscosimétrique des mélanges préparés.	95
Tableau 11. Résultats des analyses élémentaires des composites synthétisés <i>in situ</i>	111
Tableau 12. Paramètres de solubilité du PA66 et du précurseur TTPI hydrolysé et/ou condensé.	112
Tableau 13. Résultats de l'analyse thermogravimétrique sous air pour le Cop-PA et les composites C7TTPI et C18SPN.	114
Tableau 14. Grandeurs mesurées au PCFC du Cop-PA et des composites C7TTPI et C18SPN.....	115
Tableau 15. Résultats au cône calorimètre du copolymère et des composites préparés. .	116
Tableau 16. Résultats des analyses élémentaires des deux séries de composites préparés.	121
Tableau 17. Paramètres de solubilité du PA66 et du précurseur SiN hydrolysé, et/ou condensé.	121
Tableau 18. Résultats au cône calorimètre du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou DOPO.	125
Tableau 19. Résultats au cône calorimètre du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou EXOLIT.	129
Tableau 20. Résultats de l'analyse thermogravimétrique de la série SiP et/ou mélamine sous air.....	133
Tableau 21. Résultats au cône calorimètre du Cop-PA et des systèmes SiP et/ou Mélamine.....	137

Tableau 22. Grandeurs mesurées au PCFC du Cop-PA et des composites C11SiP, C10DOPO et C12EXOLIT.	140
Tableau 23. Résultats au cône calorimètre du Cop-PA et des composites C11SiP, C10DOPO et C12EXOLIT.	142
Tableau 24. Analyses élémentaires des résidus et données de l'efficacité de combustion.	143
Tableau 25. Températures au niveau des différentes zones du pilote (Cop-PA et C11SiP).	192
Tableau 26. Températures au niveau des différentes zones du pilote.	194
Tableau 27. Critères de classement selon la NF P 92-505 et la NF P 92-503.	196
Tableau 28. Critères de classement selon la NF P 92-505 et la NF P 92-504.	196
Tableau 29. Résultats des tests feu pour les différents tricots.	198
Tableau 30. Attribution des déplacements chimiques en RMN ¹³ C du TTPI.	222
Tableau 31. Résultats des tests réalisés par la société Addiplast.	226

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'ignifugation des polymères ou des composites hybrides polymères/matrice minérale est classiquement apportée par la dispersion de charges minérales ou des additifs retardateurs de flamme, notamment à base de composés halogénés. La plupart de ces composés utilisés, pourtant très efficaces, est soumise à diverses réglementations, limitant voire interdisant (REACH, RoHS) à terme leur utilisation du fait d'impacts environnementaux néfastes ou de leur toxicité. Dans ce contexte, de nouveaux systèmes non-halogénés ont été développés tels les composés à base de phosphore, d'azote ou de composés inorganiques. Toutefois la nature de l'additif ainsi que le taux d'incorporation entraînent parfois la perte des propriétés mécaniques, l'augmentation de la densité des matériaux et la dégradation de la processabilité.

L'objectif global du projet SYRIMAP dans lequel s'inscrit ce travail de thèse a été de développer de nouveaux matériaux composites, anti-feu, éco-compatibles, fonctionnalisés avec des retardateurs de flamme à faible taux de charges pour des applications de production des lambris, sièges de spectacle, fils textiles, câbles de sécurité ... Donc les matériaux doivent répondre à plusieurs critères tout en assurant un maintien des propriétés mécaniques et de la processabilité de ces matériaux.

C'est dans ce contexte que ces travaux de thèse ont été orientés plus spécifiquement sur les matériaux textiles pour l'ameublement à base de polyamide. Globalement, pour ignifuger les fils polyamides, il n'existe que des post-traitements tels que des solutions d'enduction ou d'apprêt. Cependant le traitement dans la masse n'existe pas ou n'est pas pertinent. Ainsi, le marché du fil ignifugé (hors polymère de spécialité) est majoritairement occupé par des fils polyester tel que le Trévira CS. Le but sera donc de pouvoir développer un fil à base de polyamide 66 contenant en masse des systèmes retardateurs de flamme.

Dans ce travail, une stratégie alternative à la dispersion de charges préformées a été proposée. La méthodologie est basée sur la synthèse *in situ* de nanoparticules de type silice fonctionnalisée durant le procédé de l'extrusion par des réactions d'hydrolyse-condensation d'alcoxysilanes à haute température, en milieu polymère fondu, sans ajout de solvant et en une seule étape. De plus, afin de répondre aux exigences de la transformation de ces matériaux par filage, cette voie devra respecter certaines limitations dans l'industrie textile tels le taux de charges inférieur à 10%_m et le diamètre des particules qui ne doit pas dépasser 10 μm .

Les objectifs principaux de ces travaux ont donc été :

- d'approfondir la compréhension de la décomposition thermique et du comportement au feu d'une matrice copolymère de PA66 de grade filage,
- de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation des systèmes retardateurs de flamme réactifs (particules fonctionnalisées générées *in situ* lors du procédé de l'extrusion réactive),
- d'étudier la faisabilité du procédé de filage et le comportement au feu des matériaux préparés.

Ce manuscrit de thèse comporte six parties :

L'étude bibliographique : cette étude présentera en premier des généralités sur la matrice PA66. Ensuite, les mécanismes mis en jeu lors de la combustion ainsi que les différents retardateurs de flamme utilisés pour ignifuger le PA66 seront développés. Dans un second temps, des généralités sur le procédé sol-gel appliqué à la synthèse de composites organiques-inorganiques pour des applications potentielles pour l'ignifugation seront introduits.

Le chapitre II sera consacré à la présentation des différents matériaux utilisés ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation.

Le chapitre III est scindé en deux études. Une première partie sous forme de publication sur l'effet de la charge silico-phosphorée sur le comportement au feu du copolymère de PA66. La dégradation des composites préparés, le mode d'action ainsi que le mécanisme de décomposition du précurseur silico-phosphoré complèteront cette étude. La deuxième partie de ce chapitre sera présentée sous forme d'un complément d'études, dans le but de détailler le procédé de mise en œuvre des composites ainsi que l'ensemble de caractérisation qui ne figure pas dans la publication.

Le chapitre IV portera sur l'application de la synthèse *in situ* à d'autres types de précurseurs tels les silico-azotés. Elle sera suivie d'une étude basée sur l'incorporation des précurseurs de charge dans le polymère avec des retardateurs de flamme commerciaux rajoutés en tant que charges préformées afin d'évaluer tout éventuel effet de synergie pouvant exister entre les retardateurs de flamme apportés par ces deux voies différentes. La stabilité thermique et le comportement au feu des mélanges préparés seront présentés. Enfin une étude comparative au

cône calorimètre sera menée sur les additifs phosphorés apportés par la voie additive et la charge silico-phosphorée (SiP) générée *in situ* dans le polymère fondu.

Le chapitre V sera à nouveau présenté sous forme d'une publication. En effet, à partir de l'étude présentée dans le chapitre III, une synthèse d'un nouveau précurseur silico-phosphoré (SiDOPO) a été envisagée. Ainsi, cette partie sera donc consacrée à l'analyse structurale de ce précurseur. Un suivi des réactions d'hydrolyse-condensation dans un milieu modèle sera également présenté. Ensuite, la stabilité thermique et le comportement au feu du composite préparé complèteront ce chapitre.

Enfin, le dernier chapitre sera segmenté en deux parties. Une première étude présentera le procédé de mise en œuvre des fibres synthétiques. La deuxième partie sera dédiée à l'étude des propriétés de résistance au feu et le classement des fils préparés.

CHAPITRE I :

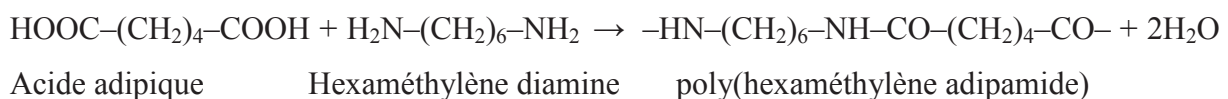
Étude bibliographique : PA66 et Stratégie d'amélioration de ses propriétés feu

I. Le PA 66 : État de l'art

I.1. *Historique, synthèse et structure*

Le développement des polyamides est lié au développement de deux représentants de cette famille de polymères thermoplastiques : le polyamide 66 (PA66) et le polyamide 6 (PA6) pour des raisons historiques. En 1935, via la polycondensation, le polyamide 66 (PA66) a été mis au point [1]. D'autres brevets se sont suivis en 1938 concernant les polyamides préparés à partir de monomères diamine–diacide dont la structure pouvait être aliphatique, aromatique ou encore hétérocyclique. En 1937, le polyamide 6 a été découvert en Allemagne et, un peu plus tard, le polyamide 11 a été mis au point en France [2]. Le développement industriel de ces deux polymères a été accéléré lors de la seconde guerre mondiale, vu que ces matériaux pouvaient remplacer la pénurie de soie utilisée à des fins militaires, notamment pour la fabrication des toiles de parachutes et comme renfort de pneus d'avions. Dès octobre 1939, le PA66 faisait son apparition sur le marché américain, suivi en 1940 par le PA6 sur le marché allemand [2].

Le PA66 ou le poly(hexaméthylène adipamide) est synthétisé à partir de la réaction entre l'hexaméthylène diamine et l'acide adipique qui permet d'obtenir l'adipamide diammonium hexaméthylène ou "sel de Nylon". Celui-ci est obtenu par réaction d'une solution à 70% méthanolique de diamine avec une solution à 20% méthanolique du diacide [3]. Le sel de Nylon précipite à mesure qu'il est produit. Pour extraire le PA66, la solution aqueuse à 60% de sel de Nylon est polymérisée. La polycondensation complète est représentée par la réaction suivante :



Dans le PA66, les liaisons hydrogène s'établissent entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène de deux chaînes adjacentes (**Figure 1**).

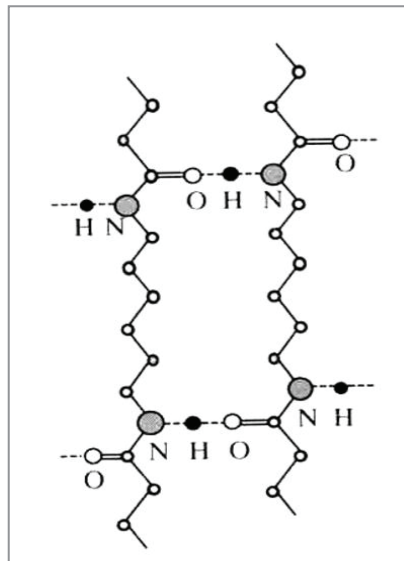


Figure 1. Représentation schématique des liaisons hydrogène entre les chaînes de PA66.

La structure cristalline du PA66, a été initialement identifiée par Bunn et Garner [4, 5]. Elle consiste en une structure sous forme de feuillets. Différentes études ont permis d'identifier les trois principaux polymorphismes du PA66 : α , β et γ , qui peuvent coexister, selon les conditions de fabrication. La phase majoritaire la plus stable, α , se compose des feuillets planaires de molécules empilées les unes sur les autres et reliées par des liaisons hydrogène. Les molécules sont arrangées dans une conformation en zigzag, selon une maille triclinique, pour laquelle l'axe de la chaîne carbonée est confondu avec l'axe cristallographique c.

Les analyses de Haberkorn et al. [6] ont mis en évidence l'existence de deux types de phases cristallines α tricliniques : la phase $\alpha 1$ et la phase $\alpha 2$, dont les caractéristiques sont légèrement différentes. La phase $\alpha 1$, la plus ordonnée, est considérée comme l'organisation la plus proche de la maille de Bunn et Garner. Elle est obtenue par cristallisation isotherme à une température supérieure à 220°C, par recuit au-dessus de 175°C après trempe ou bien encore par traitement sous air chaud à 180°C. La phase $\alpha 2$, beaucoup moins ordonnée, est obtenue à des températures de cristallisation inférieures, de l'ordre de 100°C et pour des temps courts. Les autres conditions de cristallisation conduisent à une variation continue des phases $\alpha 1$ et $\alpha 2$.

1.2. Propriétés et applications

La présence de groupes amides polaires conduit à la formation de liaisons hydrogène entre les groupements C=O et N-H entre les chaînes de polyamides. Le PA6 ne présente pas de centre de symétrie, les groupes amide sont positionnés de façon à ce que les chaînes soient alignées

dans une direction antiparallèle. C'est la raison pour laquelle le PA66 atteint des taux de cristallinité ainsi qu'un point de fusion plus élevé que le PA6 [7].

Les polyamides sont connus pour leur bonne rigidité et résistance mécanique aux chocs. De leurs propriétés nous pouvons citer la bonne résistance à l'abrasion et à l'usure ainsi que leur faible coefficient de friction [8]. Ils résistent bien aux produits chimiques (solvants et bases).

Cependant, ils possèdent des propriétés limitatives. Une des caractéristiques des polyamides est leur tendance à absorber une grande quantité d'eau. Cette absorption est plus concentrée dans les régions amorphes du polymère. Le taux d'absorption d'humidité est inversement proportionnel au taux de cristallinité. C'est pourquoi le PA6 présente un taux d'absorption d'humidité plus élevé que le PA66. L'absorption d'humidité est donc déterminée par le degré de cristallinité et la densité des groupes amide. Une deuxième limitation est leur oxydabilité à haute température, et enfin leur résistance au feu. A titre d'exemple, la plupart des polyamides sont classés V-2 au test de combustion vertical (UL94) [7]. Principalement, ils sont des matériaux qui brûlent en gouttant.

A part leur très grande utilisation dans le secteur textile, les polyamides sont également utilisés dans le secteur automobile (divers réservoirs, pare-chocs, grilles de calandres, éléments de thermostats, ...), l'électroménager, l'électricité (connecteurs, porte-fusibles de démarreurs,...) ainsi que le domaine de transport [9].

1.3. Dégradation thermique des polyamides

La dégradation des polyamides est un sujet complexe en raison de la multiplicité des réactions possibles [10]. La décomposition thermique a été montrée pour commencer avec une réaction primaire de scission de la liaison $\text{-NH-CH}_2\text{-}$ suivie d'une série complexe de réactions secondaires [11]. Selon Herrera et al. [12], la décomposition thermique des polymères contenant de l'azote, tels les polyamides conduit à la formation des gaz toxiques, CO , NH_3 et HCN . Dans le cas des polyamides, la formation de CO et NH_3 a été signalée, le dégagement de l' HCN a été également mentionné, le plus probablement suite à des réactions secondaires entre NH_3 et CO . Les nitriles et les amides non cycliques ont été identifiés comme produits de dégradation des polyamides [12].

Parmi les polyamides les plus commerciaux, le PA66 est le moins stable thermiquement. Cette stabilité thermique inférieure a été attribuée à la partie de l'acide adipique de la chaîne [13]. Une exposition prolongée à des températures supérieures à la température de fusion

cristalline du polymère (265°C) peut entraîner des réactions secondaires qui produisent quelques produits de dégradation de faible masse molaire et provoquer des changements dans le degré de polymérisation ainsi que la quantité et la nature chimique des groupes terminaux de la chaîne.

1.3.1. Dégradation thermique du PA6 et du PA66

Dans une deuxième étude de Herrera et al. [14], nous avons retrouvé les courbes ATG et DTG du PA6 et du PA66 sous azote et sous air présentées sur la **Figure 2** et la **Figure 3**, respectivement. Ils ont constaté que les deux polyamides présentent un comportement similaire dans leurs courbes de dégradation thermique.

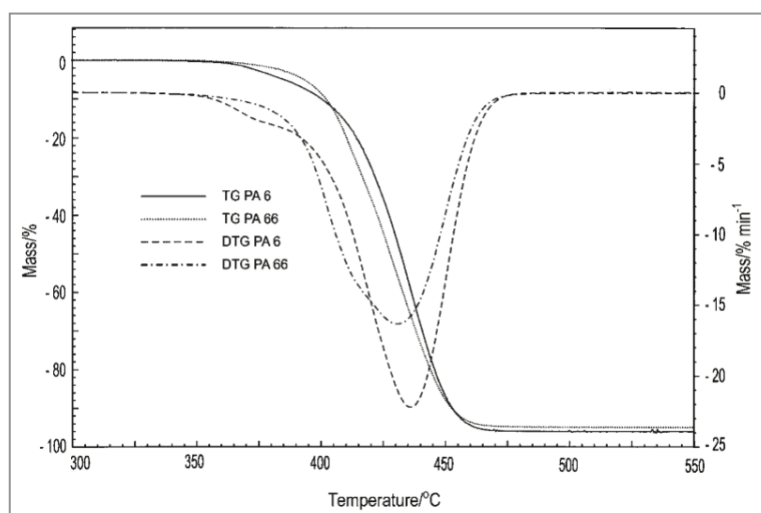


Figure 2. Courbes ATG et DTG du PA 6 et du PA 66 sous azote [14].

D'après la **Figure 2**, le PA6 semble se décomposer en une seule étape sous azote, mais la présence d'un petit épaulement au début de la courbe DTG indique qu'au moins deux étapes se succèdent et sont difficiles à distinguer. La perte de masse s'effectue entre 350 à 475°C et la courbe DTG montre un maximum de vitesse de décomposition qui se situe vers 436°C. En ce qui concerne le PA66, la perte de masse a lieu en une seule étape également avec une température maximale de décomposition à 430°C.

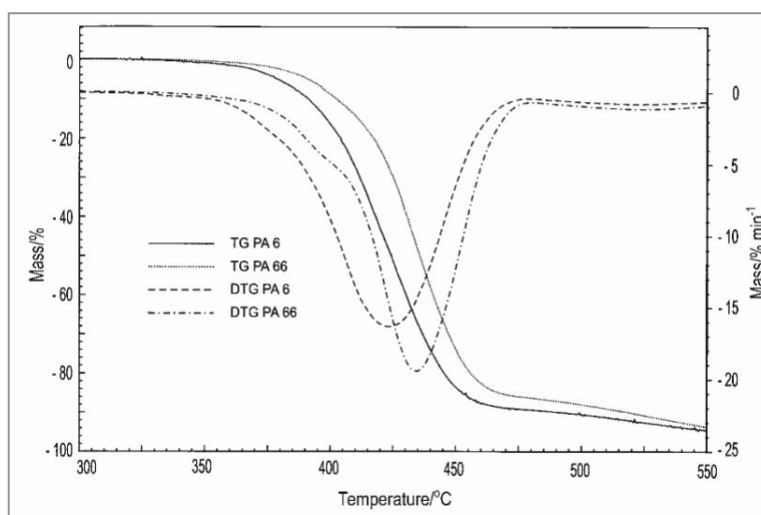


Figure 3. Courbes ATG et DTG du PA 6 et du PA 66 sous air [14].

Les courbes DTG sous air (**Figure 3**) montrent l'apparition de deux étapes de décomposition avec également la présence d'un épaulement vers 380°C pour le PA6, et vers 400°C pour le PA66. Alors que le pic de maximum de décomposition se situe à 423°C pour le PA6 et vers 435°C pour le PA66. De plus, vers 525°C pour les deux polyamides, une décomposition partielle des résidus formés ou une oxydation en volatils semble avoir lieu.

L'analyse des produits de décomposition par CG/SM a montré que dans le cas du PA6, la formation de caprolactame est le mécanisme dominant sous les deux atmosphères. Par contre, sous azote sa formation est favorisée en raison de l'absence de l'oxygène pour oxyder. Sous air, l'intensité du pic de caprolactame est beaucoup plus faible. L'analyse CG/SM pour le PA66 sous azote a montré la présence de quelques substances constituées principalement de cyclopentanone, dinitriles et monomère cyclique. L'analyse des produits de décomposition du PA66 sous air a montré la présence de deux pics pertinents, l'hexanedinitrile et la cyclopentanone, ainsi que deux petits pics de l'hexanenitrile et le monomère cyclique.

1.3.2. Mécanisme de dégradation thermique du PA66

Une différence d'opinion se présente pour identifier laquelle des liaisons dans la chaîne sera la plus faible, les trois candidats étant la liaison amide, la liaison carbone-carbone dans le segment $-\text{CH}_2\text{-CO}-$, et la liaison amide N-alkyle [15]. Dans toutes les études, le majeur produit de dégradation identifié est la cyclopentanone. Comme pour le PA6, un procédé intramoléculaire et un transfert d'hydrogène conduisant à la scission de la liaison $\beta\text{-C-N}$ ont été identifiés [7]. Senoo et al. [16] ont constaté qu'en ce qui concerne la chaîne principale, la scission de la liaison C-N se produit de préférence à celle de la liaison C-C, vu que l'énergie

de liaison C-N (66 Kcal) est plus faible que l'énergie de liaison C-C (82,5 Kcal). Les radicaux qui en résultent sont susceptibles de former du monoxyde de carbone, la cyclopentanone et ϵ -caprolactame pour le PA66 et le PA6 respectivement, selon le mécanisme suivant :

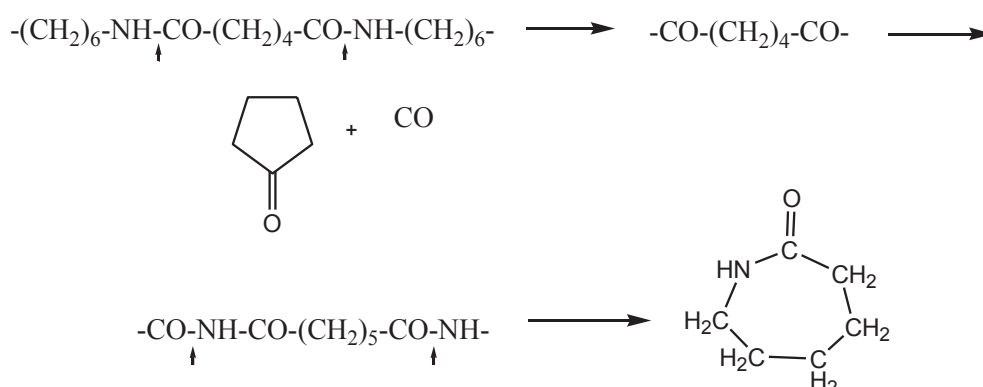


Figure 4. Mécanisme de formation de la cyclopentanone et ϵ -caprolactame [16].

Selon Gijsman et al. [17], le principal produit de dégradation du PA66, la cyclopentanone, est formé par un mécanisme de dégradation cyclique des unités de l'acide adipique. Initialement, il y a formation d'une chaîne de polymère avec la cyclopentanone comme groupement en bout de chaîne. Une réaction d'équilibre est observée entre cette chaîne modifiée et les deux produits l'isocyanate et la cyclopentanone (**Figure 5**).

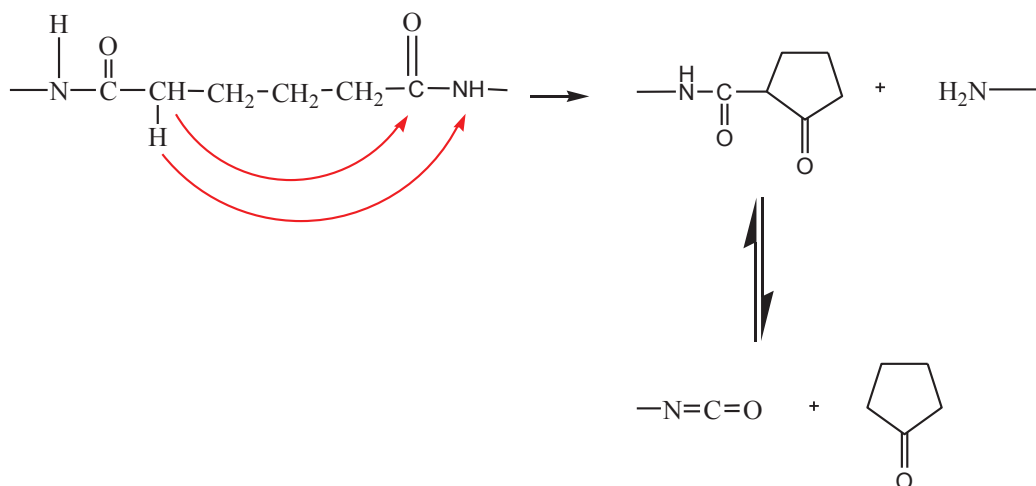


Figure 5. Mécanisme de dégradation thermique du PA66 et formation de la cyclopentanone.

Ce mécanisme a été mis en évidence par Ballistreri et al, ainsi que Montaudo et Puglisi [18] qui ont étudié les mécanismes de décomposition thermique de PA66 par pyrolyse directe dans la chambre du spectromètre de masse. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour identifier les produits de pyrolyse. Ils ont suggéré que le processus de décomposition primaire est celui impliquant une réaction de transfert d'hydrogène C-H à l'azote (N-H) conduisant à la scission de la chaîne et l'évolution des fragments terminés par des motifs hexaméthylènediamine.

D'après Holland et al. [19], de cette décomposition thermique, il résulte un charbonnement. Ces auteurs ont montré qu'il existe une corrélation entre la quantité de charbonnement formé et la fraction de liaison hydrogène dans les polyamides. Ils ont constaté que le PA66 produit une plus grande quantité de résidu non volatil que le PA6. Ceci est relié au fait que le PA66 peut conserver ces liaisons hydrogène à des températures plus élevées. Ils ont également montré qu'une réticulation se produit durant la dégradation thermique. En effet, les liaisons hydrogène engendrent la réticulation en maintenant les chaînes de polymère proches lors de la dégradation dans la masse fondue. La liaison hydrogène peut conduire à une abstraction de l'hydrogène à côté de l'azote, ce qui conduit à la réticulation et la formation d'une structure conjuguée à base de pyrrole comme le montre la **Figure 6**.

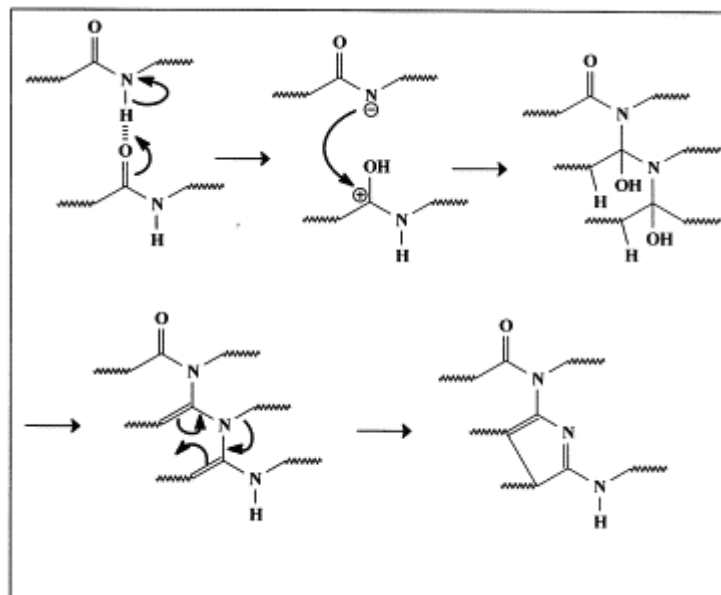


Figure 6. Mécanisme proposé pour la production d'un résidu non volatil à partir de nylon [19].

II. Stratégie d'amélioration des propriétés feu des thermoplastiques

Les matériaux composites à matrice polymère connaissent depuis une cinquantaine d'années un développement important dans le secteur industriel, grâce aux nombreux avantages qu'ils présentent : leur résistance mécanique et chimique, leur variété de formes, leur grande facilité de mise en œuvre ainsi que leur bonne tenue mécanique (choc, flexion, ...). Toutefois, ces

matériaux généralement à base d'une matrice organique sont facilement inflammables et émettent des fumées toxiques [20, 21]. L'ignifugation d'un polymère ne signifie pas incombustibilité, mais seulement retard à la combustion : les matériaux polymères ont tendance à brûler dans tous les cas, lorsque certaines conditions de température et d'oxydabilité sont présentes [21].

Le but de cette partie est de présenter des généralités sur la dégradation de ces matériaux et sur les différentes stratégies afin de les ignifuger.

II.1. Généralités sur la combustion des polymères

Afin de comprendre le mécanisme d'action de l'ensemble des retardateurs de flamme, il est essentiel de comprendre le cycle de vie d'un feu, le mieux illustré par le triangle du feu [22] (**Figure 7**).

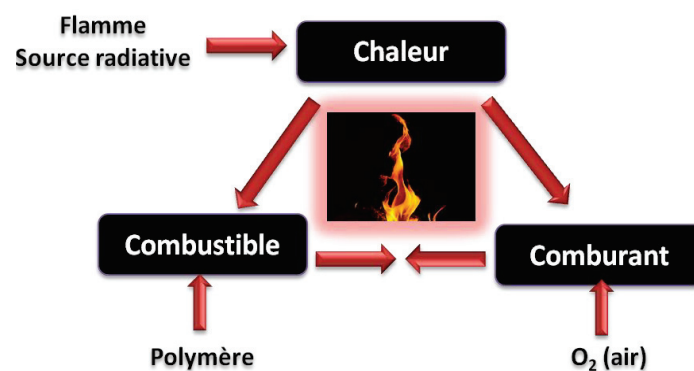


Figure 7. Schéma du triangle de feu.

La combustion est une réaction chimique fortement exothermique, autonome, susceptible de s'accélérer brutalement et d'être accompagnée d'émission de rayonnements [23]. Le phénomène de combustion est un phénomène complexe faisant intervenir de nombreux paramètres et se déroulant en de nombreuses étapes. Schématiquement ce processus est décomposé en quatre étapes principales : l'échauffement, la dégradation thermique, l'ignition et la propagation (**Figure 8**).

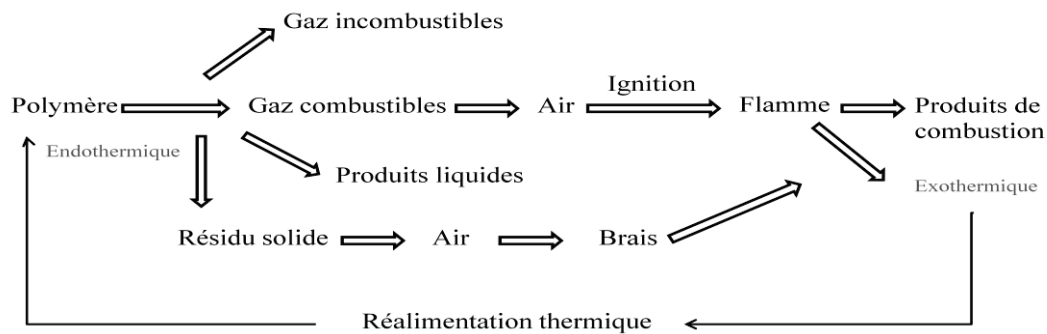


Figure 8. Schéma de pyrolyse et de combustion d'un polymère.

Sous l'action du flux incident ou d'une source de chaleur, le matériau va s'échauffer, essentiellement par conduction de la chaleur à partir de la surface exposée. Le mélange des gaz de pyrolyse avec l'air conduit à la formation d'une phase gazeuse inflammable. Lorsque le mélange atteint une valeur critique, il va s'enflammer spontanément.

La flamme va à son tour produire un flux thermique qui s'ajoutera au flux initial et contribue à sa propagation en surface. Le matériau enflammé va ainsi continuer à produire des gaz de combustion. Tant qu'il y aura libération de produits de dégradation et présence d'oxygène en quantité suffisante, la flamme sera auto-alimentée et pourra se propager.

II.1.1. L'échauffement

L'échauffement du polymère est effectué en présence d'une source de chaleur externe (flamme, source radiative), ou une fois la réaction exothermique de la combustion est initiée. Lors de cette première étape, la source de chaleur entraîne l'élévation de la température du matériau. Dans le cas des thermoplastiques, nous observons tout d'abord le ramollissement du polymère suivi par la fusion et l'écoulement. Dans le cas des thermodurcissables, le réseau tridimensionnel empêche le ramollissement et la fusion, et nous passons directement à l'étape de décomposition.

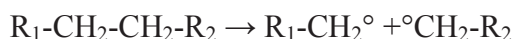
II.1.2. La décomposition

La dégradation est un phénomène endothermique qui dépend de la liaison la plus faible du système et de la présence ou non de l'oxygène. Elle peut avoir lieu sur la chaîne principale ou sur les groupements pendants. Selon la présence ou non de l'oxygène, nous distinguons alors une décomposition thermique oxydante d'une décomposition thermique non oxydante.

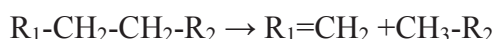
La décomposition thermique non oxydante

La dégradation thermique non oxydante commence le plus souvent par une scission de chaînes qui commence au niveau des liaisons les plus faibles et se propage tout au long de la molécule. Il existe deux principaux modes de scission d'une chaîne de polymère :

- Par formation de radicaux libres qui réagissent avec d'autres radicaux.

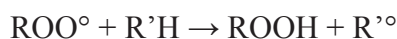


- Par coupure de chaîne menant à deux molécules stables.



La décomposition thermique oxydante

La dégradation par thermo-oxydation se déroule sous oxygène. Elle implique également la formation de radicaux libres. L'initiation entraîne la formation de radicaux primaires, la propagation qui se déroule en différentes étapes et la terminaison qui correspond à la recombinaison des radicaux. Parmi les radicaux libérés, nous retrouvons des radicaux très réactifs tels : H^\bullet et OH^\bullet .



II.1.3. L'inflammation et la propagation

Plusieurs paramètres contrôlent l'inflammation, tels que la concentration en oxygène, les propriétés physiques et chimiques de la matrice ainsi que la température. Cette réaction est précédée par les réactions de décomposition. En effet, les gaz de combustion qui se forment par pyrolyse, se mélangent avec l'oxygène de l'air d'une façon très exothermique puis à une certaine concentration critique entre les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité s'enflamment. L'ignition est soit provoquée par une source extérieure ou auto-induite (self-ignition) lorsque la température est suffisamment élevée.

L'inflammation est généralement suivie d'une propagation. Les transferts de chaleur (conductif, convectif et radiatif) au sein du polymère permettent l'auto-alimentation de la flamme, ce qui entraîne sa propagation.

Dans le cas où la combustion du polymère est complète, il y aura la formation de dioxyde de carbone et de l'eau. Par ailleurs, dans certains cas, la combustion peut être incomplète et générer de la fumée et des suies.

II.2. Grandes familles des retardateurs de flamme : mécanismes d'action

Les retardateurs de flamme sont généralement utilisés dans les polymères afin d'augmenter la résistance de la matière à l'ignition, et une fois que l'ignition se produit, ils doivent ralentir ou inhiber la propagation de la flamme. Les retardateurs de flamme peuvent agir, soit en phase gazeuse, soit en phase condensée, ou les deux à la fois, grâce à des mécanismes chimiques et/ou physiques.

II.2.1. Action physique

Plusieurs types de comportement basés sur des processus physiques peuvent être identifiés :

- Refroidissement : réaction de décomposition endothermique de l'additif retardateur de flamme qui provoque une diminution de la température nécessaire pour entretenir ou provoquer la combustion, limitant ainsi l'émission de gaz combustible par le polymère. Dans cette catégorie, nous pouvons citer les composés inorganiques.
- Dilution : un dégagement de gaz inertes (CO_2 , NH_3 , H_2O , etc...) issu de la décomposition thermique d'additifs contribue à la dilution des gaz combustibles en dessous du seuil d'ignition, ce qui diminue la concentration en combustible dans la zone de la flamme.
- Formation d'une couche protectrice : certains retardateurs de flamme conduisent à la formation d'une couche protectrice solide limitant le transfert de chaleur et de masse entre le polymère et la flamme.

II.2.2. Action chimique

Ce mécanisme d'action est issu de la réactivité chimique entre le polymère (ou ses produits de dégradation) et le retardateur de flamme.

- En phase gazeuse : le retardateur de flamme ou ses produits de dégradation peuvent inhiber les réactions radicalaires à l'origine de la propagation de la flamme. Ainsi la réaction de combustion par coupure de la chaîne réactionnelle est ralentie. Dans cette catégorie, nous pouvons citer les composés halogénés.
- En phase condensée : deux types de réactions chimiques sont possibles : en premier, les retardateurs de flamme peuvent accélérer la rupture des chaînes du polymère, qui va goutter et donc se déplacer hors de la zone d'action de la flamme. Le retardateur de flamme peut également favoriser la formation d'une couche carbonnée, expansée. Cette couche peut isoler le matériau de la flamme et de l'oxygène ce qui limite l'émission des gaz de dégradation du polymère.

II.2.3. Action physico-chimique

L'action du retardateur de flamme peut se faire à la fois par des actions physiques et chimiques relativement complexes. Ceci est connu par le phénomène d'intumescence, qui consiste à utiliser des additifs qui développent en surface, sous l'action de chaleur, une zone carbonnée protectrice limitant ainsi les transferts de chaleur et de masse. Le terme d'intumescence se réfère à la formation d'une structure carbonnée, expansée et poreuse par l'action combinée d'une source de carbone, un agent de gonflement ou d'expansion, et un catalyseur. Des exemples de tels systèmes sont des combinaisons d'alcool comme source de carbone, un composé d'ammonium (NH_3 comme agent de gonflement), et des composés phosphorés, où l'acide phosphorique formé au cours de la pyrolyse agit comme catalyseur de la réaction.

Les retardateurs de flamme peuvent être classés en deux catégories [24]:

- Des retardateurs de flamme additifs: ils sont généralement incorporés pendant le processus de transformation et ne réagissent pas à ce stade avec le polymère, mais seulement à une température supérieure, au début d'un incendie. Ce sont généralement des charges minérales ou des composés organiques, qui peuvent inclure des macromolécules.
- Des retardateurs de flamme réactifs: ils sont généralement introduits dans le polymère lors de la synthèse (sous forme de monomères ou de polymères précurseurs) ou à un processus de post-réaction (greffage chimique). Ces retardateurs de flamme sont intégrés dans les chaînes de polymère.

II.3. Ignifugation du PA66

Les systèmes halogénés ne seront pas décrits dans cette partie vu que leur utilisation n'est plus recommandée. Ceci est relié au fait qu'ils émettent des gaz très toxiques (homologues de la dioxine, ...) ainsi que des fumées opaques. Par la suite, nous nous intéressons plus particulièrement aux divers types de systèmes retardateurs de flamme non halogénés utilisés dans la matrice PA66. Nous pouvons les classer en quatre catégories :

- Les retardateurs de flamme inorganiques hydratés
- Les retardateurs de flamme à base de phosphore
- Les retardateurs de flamme à base d'azote
- Les nanocharges

II.3.1. Les retardateurs de flamme inorganiques hydratés

Ces additifs, tels que le trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ et le dihydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sont largement utilisés en tant que retardateurs de flamme. En effet, ces composés peuvent absorber de l'énergie en se décomposant, libérer des gaz ininflammables qui vont diluer la flamme lors de la combustion. Également, ils peuvent former une couche vitreuse protectrice à la pénétration de l'oxygène vers la surface du matériau.

A titre d'exemple, Hornsby et al. [7], ont constaté que l'utilisation de 60% en masse de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ inhibe la chute de gouttes enflammées d'un PA6 et diminue le taux de combustibles. Cependant, Hornsby et al. [25], ont aussi montré que la stabilité thermique du PA66 est diminuée de manière significative avec l'addition de 60%_m de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui libère de l'eau lors de sa décomposition, ce qui entraîne l'hydrolyse rapide de la chaîne du polymère. Ils ont également observé que la décomposition du PA66 contenant de l'hydroxyde de magnésium a eu lieu en deux étapes. La première étape est liée à la dégradation de polymère, avec le dégagement de fragments de CO_2 et d'hydrocarbures à des températures plus basses que le PA66 pur, et la deuxième étape a été dominée par la décomposition de l'hydroxyde de magnésium accompagnée de la libération d'une quantité importante d'eau.

Cependant, ces composés ne sont efficaces que pour des taux de charges très élevés (40-60%_m), ce qui diminue d'une façon importante le niveau des propriétés mécaniques des matériaux obtenus.

II.3.2. Les retardateurs de flamme à base de phosphore

Il est connu que les retardateurs de flamme phosphorés améliorent les propriétés feu des matériaux contenant un taux élevé en oxygène. La gamme de retardateurs de flamme phosphorés est très large, y compris les composés organiques et inorganiques : phosphore rouge, phosphates organiques et inorganiques, phosphonates et phosphinates [24].

La plupart de ces composés sont connus pour être réactifs dans la phase condensée par la formation d'une couche charbonnée due à des réactions de réticulation. D'autres, sont révélés avoir également une activité en phase gazeuse. Ainsi, le mode d'action des composés phosphorés varie selon la nature du retardateur de flamme utilisé ainsi que de la matrice.

Dans la phase condensée, ces composés libèrent des dérivés de l'acide phosphorique par décomposition thermique. Ces dérivés sont capables de se condenser et de produire des structures polyphosphates et de l'eau [24]. L'eau libérée dilue la phase gazeuse oxydante et la présence des dérivés d'acide phosphorique catalyse la formation de doubles liaisons carbone-carbone et de carbocations ainsi que des structures complexes plus stables contenant des liaisons P-O-P et P-O-C qui sont à l'origine de la formation d'une couche charbonnée dans la phase condensée. Cette couche en surface protège le polymère de la combustion et diminue les transferts de masse et de chaleur entre les phases gazeuses et condensées.

Hastie et al. [24, 26] ont montré le rôle joué par les composés phosphorés en phase gazeuse. Sous l'action de la flamme, les composés phosphorés peuvent libérer des radicaux (PO° , PO_2° et HPO°) qui piègent les radicaux libres OH° et H° issus de la dégradation du polymère et responsables de la propagation de la flamme. En outre, une autre étude [24] a également révélé dans le polyéthylène, que le phosphore rouge est actif à la fois dans la phase gaz et la phase condensée. Dans la phase gazeuse, les espèces PO° produits par la combustion de phosphore rouge étanchent les processus radicalaires. Dans la phase condensée, le phosphore rouge réduit considérablement la chaleur d'oxydation et piège les radicaux libres aussi. Cette amélioration de la stabilité thermique se traduit par une diminution de la production de carburant lors de la combustion du matériau. Plusieurs études ont également montré que le phosphore peut agir à la fois, dans la phase condensée et la phase gazeuse [27, 28].

Parmi les composés phosphorés, le phosphore rouge est la source la plus concentrée en phosphore pour l'ignifugation. Utilisé en petites quantités (moins de 10%*m*), il est très efficace dans des polymères tels que les polyesters, les polyamides et les polyuréthanes. Un exemple typique montre que dans du PA66 renforcé fibres de verre, l'ajout de 6 à 8%*m* de phosphore rouge permet l'obtention du classement V-0 dans le test UL 94 [24] .

Dans un autre exemple, Schartel et al. [29] ont observé avec l'addition de phosphore rouge dans du PA66 renforcé (25 ou 35%*m*) fibres de verre, une décomposition en deux étapes nettement séparées. La température de début de décomposition a été diminuée d'environ 40°C, alors que la température du second pic a été augmentée d'environ 15°C. Les produits de décomposition détectés ont été les mêmes pour tous les échantillons avec et sans le phosphore rouge. En ce qui concerne le comportement au feu, avec tous les échantillons contenant du phosphore rouge, un comportement d'intumescence a été observé résultant en une diminution des valeurs HRR. Un résidu noir a été obtenu et l'épaisseur des échantillons a été augmentée d'un facteur de 1 à 5,3 selon le type de l'échantillon et la concentration en fibres de verre.

Jou et al. [30] ont reporté une modification des classements UL-94 pour du PA66 renforcé 23 et 33%*m* de fibres de verre de V-2 à V-0 avec l'ajout de 6 et 4%*m* de phosphore rouge, respectivement. Ils ont également observé avec le PA66 renforcé 23%*m* de fibres de verre, une augmentation des valeurs ILO (indice limite d'oxygène) de 24% à 27,1 et 30,7 % avec l'ajout de 4 et 16%*m* de phosphore rouge respectivement. La même tendance a été également mentionnée pour le PA66 contenant 33%*m* de fibres de verre.

Cependant, le phosphore rouge présente un inconvénient majeur, durant le processus de fusion, il peut libérer des phosphines hautement toxiques (PH₃) par réaction avec l'humidité comme une conséquence directe de sa mauvaise stabilité thermique [24]. La formation de phosphine ainsi que la coloration du matériau peuvent être évitées par encapsulation polymérique du phosphore rouge [31].

Levchik et al. [32] ont étudié l'intérêt d'ajouter du phosphore en synergie avec d'autres retardateurs de flamme tels les composés azotés. Ils observé une décomposition en deux étapes avec une baisse de la température de décomposition du PA66 de 90°C avec l'ajout d'ammonium polyphosphate (APP). De bonnes propriétés ignifugeantes ont été observées par formation d'un revêtement intumescent. L'APP diminue la température de dégradation du polyamide et crée une couche de protection à base d'acides polyphosphoriques, thermiquement stable sur la surface du matériau, qui peut être expansé à une structure cellulaire par des produits gazeux de dégradation. Un effet remarquable a été observé sur les valeurs de l'indice d'oxygène (IO) qui ont augmenté avec les concentrations en APP (10, 20, 30 et 40%*m* d'APP). Ce composé peut alors jouer à la fois le rôle d'agent de gonflement et de source acide développant sous l'action de la chaleur un bouclier carboné expansé.

Un système intumescent a été trouvé par Li et al. [33] pour être efficace pour la prévention de la chute de gouttes enflammées lors de la combustion d'un tissu de PA66. Ce système est à base d'APP comme source acide, de mélamine comme source d'expansion et de pentaérythritol comme source de charbonnement. La plus haute valeur ILO pourrait atteindre jusqu'à 27,9. L'analyse thermique a montré que le tissu traité pourrait former un résidu beaucoup plus important et libérer moins de chaleur que les tissus non traités.

Le polyphosphate de mélamine (MPP) est un exemple typique de retardateur de flamme non halogéné contenant du phosphore et de l'azote, particulièrement adapté pour les polyamides renforcés fibres de verre [34]. Les mécanismes d'action s'impliquent dans la phase gazeuse (par l'azote), et dans la phase condensée (par le phosphore), d'où l'effet synergique remarquable N-P. Jahromi et al.[35] ont étudié l'effet de rajout de 25%*m* de la MPP sur la stabilité thermique d'un PA66 renforcé fibres de verre (25%*m*). Ils ont constaté une diminution très significative de la stabilité thermique avec l'ajout de MPP, en mettant en évidence une forte interaction entre les polyamides et la MPP dès 350°C. Ils ont mentionné que la MPP agit par la formation d'une couche barrière durant le processus de décomposition du PA66, mais la combinaison PA66/fibres de verre + MPP ne montre pas le même effet, ceci est relié au fait que le PA66 est connu par les mécanismes de réticulation possible lors de sa décomposition. Ils ont également mentionné que la dilution de la flamme avec de la mélamine peut également contribuer à l'extinction de la flamme.

Fu et al. [34] ont observé avec l'ajout de 25%*m* de MPP dans du PA66 renforcé fibres de verre, que l'échantillon pourrait immédiatement s'éteindre après ignition, sans présence de chute de gouttes enflammées, en outre, l'éprouvette est restée sous sa forme initiale sans aucune déformation évidente, et la zone de combustion a été remarquablement réduite par rapport à l'échantillon pure PA66 renforcé. L'évolution des courbes ATG et DTG sous air a montré une augmentation du taux de résidu de 29,3% à 44,7%, ce qui prouve que l'ajout de la MPP favorise la formation d'un char d'où son action dans la phase condensée. Ils ont également observé l'apparition de deux pics de décomposition en présence de la MPP à 354 et 430°C avec un seul pic de décomposition vers 460°C pour le PA66 seul. Ils ont proposé le mécanisme d'action suivant : la MPP libère des acides à base de phosphore qui accélèrent la décomposition et la réaction de réticulation du PA66. Pendant ce temps, l'azote libéré participe à l'expansion de la matière fondue pour former la couche intumescence ainsi qu'à la dilution de la concentration des gaz combustibles. Ces observations sont en accord avec celle de Jahromi et al. [35].

Un autre composé phosphoré, l'Exolit OP 1230 ou l'aluminium tris(diéthylphosphinate) également dénommé AlPi, est l'un des phosphinates le plus utilisé [36-41]. Plusieurs études se sont intéressées par la combinaison de l'AlPi avec d'autres composés à base d'azote. Par exemple, Braun et al. [39] ont étudié l'effet d'ajouter l'AlPi avec la MPP et le borate de zinc dans du PA66 contenant 30%_m de fibres de verre (FV). Le taux total de retardateurs de flamme utilisés a été fixé à 18%_m. Ils ont constaté que l'ajout de la MPP comme retardateur de flamme est basé sur l'effet de dilution et la formation d'une barrière à base de phosphate. Alors que la plupart de l'AlPi s'évapore et agit de façon très efficace en tant qu'inhibiteur de la flamme en phase gazeuse. Cependant, la combinaison AlPi+MPP modifie le mécanisme d'ignifugation par la formation d'une couche barrière efficace à base de phosphate d'aluminium; l'inhibition de la flamme par la libération de l'acide phosphinique ainsi que la dilution de la phase gaz par les produits de décomposition de la mélamine ont été moins importantes. La combinaison MPP, AlPi et borate de zinc (ZnB) améliore en outre la formation de la couche barrière, vu que la couche à base de bore et de phosphate d'aluminium a montré un meilleur effet barrière que la couche à base de phosphate d'aluminium seul. Dans le test UL94, les formulations PA66/FV-AlPi-MPP et PA66/FV-AlPi-MPP-ZnB ont été classées V-0. Ils ont également montré une augmentation des valeurs ILO de 21,5% pour le PA66 renforcé fibres de verre à 33,3% pour la formulation contenant l'AlPi+MPP+ZnB. A 50kW/m², une diminution d'environ 30% et 44% du PHRR a été observée avec l'ajout de la MPP et de l'AlPi respectivement. Une baisse plus significative d'environ 56% a été mise en évidence lors de la combinaison de la MPP avec l'AlPi, et finalement, une réduction très importante de 73% a été observée avec la combinaison AlPi+MPP+ZnB. Ce travail a montré que la réactivité de l'additif phosphoré avec la matrice polymère, n'influence non seulement l'activité de phosphore dans la phase gaz ou la phase condensée, mais aussi l'interaction avec d'autres additifs.

Une récente étude de Naik et al. [42] s'est basée sur l'étude de synergie entre l'AlPi, le borate de zinc (2Zn.3B₂O₃) et les sels à base de la mélamine, dans du PA66 contenant 30%_m de fibres de verre. Le taux de retardateurs de flamme a été varié de 12, 15, 18 à 20%_m. Les composés à base de la mélamine utilisés sont commercialisés sous les noms Safire[®]200 ou mélamine-poly(phosphate d'aluminium), Safire[®]400 ou mélamine-poly(phosphate de zinc) et Safire[®]600 ou mélamine-poly(phosphate de magnésium). La dégradation de tous les composites a eu lieu avant le PA66/FV. Toutes les formulations à base de 15, 18 et 20%_m de retardateurs de flamme ont été classées V-0 au test UL94. Toutes les formulations passent

également le test du fil incandescent à 960°C. Ils ont également constaté une diminution très significative du PHRR allant de 55% avec la formulation PA66/FV + Safire[®]200, jusqu'à 82% avec la formulation PA66/FV + AlPi + Safire[®]400.

Récemment, il a été signalé que la combinaison de AlPi et l'ATH (trihydroxyde d'aluminium, Al(OH)₃) fournit des performances remarquables sur les propriétés feu de l'EVA [43]. Duquesne et al.[44] ont par la suite étudié le type de l'interaction existant entre l'AlPi et l'ATH, qui conduit à un effet remarquable sur le comportement au feu de l'EVA.

En conclusion, ces composés ont montré une efficacité significative sur le comportement au feu du PA66 (classement V-0, réduction du pic du HRR...) mais certains présentent quelques inconvénients, comme une efficacité à haut taux de charges (10-30%_m), un effet néfaste sur les températures de début de décomposition, une diminution du temps d'ignition et parfois une influence sur les propriétés finales du matériau (coloration).

II.3.3. Les retardateurs de flamme à base d'azote

La mélamine est un produit cristallin thermiquement stable [24], qui contient 67% en masse d'atomes d'azote. La sublimation de la mélamine intervient entre 300-350°C. Après sublimation, une quantité importante d'énergie est absorbée, ce qui diminue la température. A haute température, la mélamine se décompose avec l'élimination de l'ammoniac, ce qui dilue le mélange de gaz combustibles et conduit à la formation de produits de condensation stables à la chaleur, comme le melam, le melem et melon.

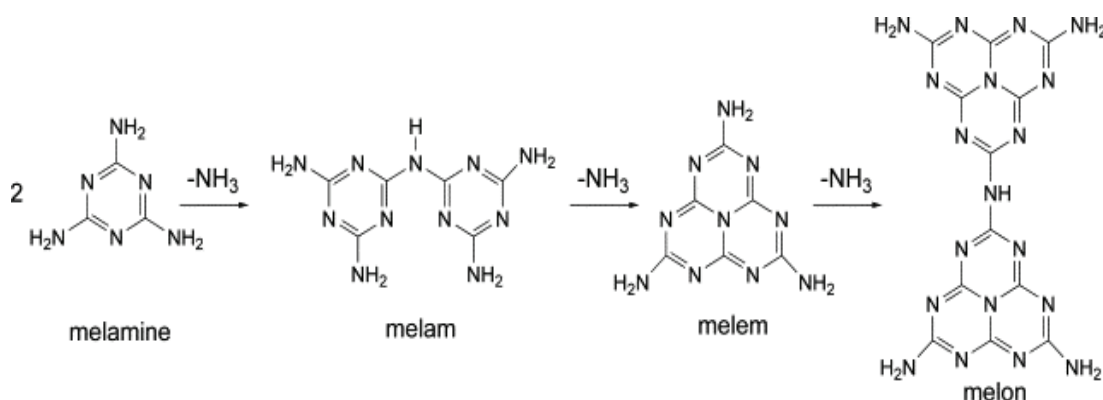


Figure 9: La décomposition thermique de la mélamine et ses produits homologues.

La formation de melam, melem et melon génère des résidus dans la phase condensée, résultant par des processus endothermiques, également efficaces pour les propriétés retard au feu. En outre, la mélamine peut former des sels thermiquement stables avec les acides forts :

cyanurate de mélamine, le phosphate de mélamine et le pyrophosphate de mélamine. Les sels d'acide de mélamine se décomposent sous l'effet de la chaleur libérant de la mélamine qui peut se sublimer de la même manière que la mélamine pure. Cependant dans le cas des sels d'acide phosphorique et de mélamine, une plus grande proportion de mélamine va se condenser favorisant ainsi le mode d'action en phase condensée [45].

Dans le cas du cyanurate de mélamine, vers 320°C le sel se décompose et une partie de la mélamine se volatilise, tandis que l'acide cyanurique va catalyser la scission des chaînes du polymère réduisant la viscosité du matériau. Ce qui permet d'évacuer la chaleur par fluage et gouttage.

Cependant, il est généralement connu que les polyamides forment des gouttes enflammées qui enflamment le coton lors des tests, tandis qu'en présence de MC les gouttes sont plus petites et s'éteignent quand elles atteignent le coton [46].

La cyanurate de mélamine (MC) a été largement utilisé comme retardateur de flamme, pour les polyamides non renforcés [17, 46, 47] dans des applications électrotechniques, dans le but d'éviter l'évolution des groupements acides corrosifs, typiques des retardateurs de flamme halogénés ou phosphorés. Casu et al. [46] ont reporté une étude sur le comportement au feu de la MC dans un copolymère de PA66/PA6. Afin de comprendre le mécanisme d'action de la MC, ils ont comparé l'efficacité de la MC sur l'indice d'oxygène (OI) et sur l'indice d'oxyde nitreux (NOI). Dans le cas où le retardateur de flamme agit en phase gaz, l'efficacité de NOI sera négligeable devant l'OI. En revanche, un effet comparable sur le NOI par rapport à l'OI indique une action dans la phase condensée. Cette méthode reste une suggestion pour avoir une idée du mécanisme d'action du retardateur de flamme. Les résultats de cette étude complexe ont montré que le mode d'action de la MC dans le PA est en phase condensée. Par contre, le gouttage dû à une baisse de viscosité n'était pas le seul, ou le mode d'action le plus important de la MC sur le PA, la cyanurate de mélamine a été prouvée être très efficace pour augmenter l'indice d'oxygène (OI).

Une classification V-0 a été obtenue avec un PA6 contenant 8 à 15%*m* de MC. La MC est plus efficace dans un PA66 qu'un PA6 vu que la classification V-0 a été obtenue avec seulement 5 à 10%*m* de MC [17]. Dans leur étude, Gijsman et al. [17] ont trouvé que la différence d'activité de MC dans le PA66 et le PA6 est due à une différence dans les mécanismes de dégradation des deux polymères. Les produits de dégradation formés dans le cas du PA66 (cyclopentanone) peuvent réticuler avec les produits de dégradation de la MC

(principalement NH_3), résultant dans des structures de haute masse molaire moins inflammables. Alors que le PA6 se dégrade en composés moins réactifs qui ne réticulent pas avec les produits de décomposition de la MC.

L'étude dans du PA66 de Lu et al. [48] a montré au test UL94 que les formulations contenant 5 et 20%*m* de MC ont été classées V-2, alors que celles contenant 10 et 15%*m* ont été classées V-0. Ils ont expliqué que l'incorporation de MC dans le PA66 réduit remarquablement le temps de combustion voir même l'extinction de la flamme, mais la chute de gouttes enflammées a été toujours présente avec les formulations PA66/5MC et PA66/20MC. L'ajout de 5%*m* n'a pas été suffisant pour améliorer la tenue au feu du PA66, alors que l'ajout de 20%*m* a été trop élevé d'où la mauvaise dispersion. Ils ont également observé que l'ILO des mélanges PA66/MC a augmenté avec la teneur de MC de 22% pour le PA66 à 33,5% pour le composite PA66 contenant 15%*m* de MC, et ensuite diminuée à 30,5% avec la formulation contenant 20%*m*. Ce qui est en accord avec leurs observations à l'UL94.

II.3.4. Les nanocharges

Les particules nanométriques lorsqu'elles sont correctement dispersées dans des matrices polymères sont connues pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier les propriétés thermiques, mécaniques, optiques ou la résistance au feu. Les nanocomposites à base d'argile sont des matériaux composés de silicates d'aluminium lamellaires dispersés dans une matrice polymère sous forme de couches d'environ 1 nm d'épaisseur. La morphologie des nanocomposites lamellaires peut être « intercalée » ou « exfoliée » [49]. Les structures intercalées sont des structures multicouches où les chaînes de polymère sont insérées entre les feuillets de silicate. Les structures exfoliées correspondent à une dispersion maximale de la nanocharge dans le polymère. Les nanocharges ont la particularité d'améliorer le comportement au feu du polymère en favorisant principalement un mécanisme de charbonnement à la surface du matériau [7].

Dans son étude au cône calorimètre, Gilman [49] a montré une amélioration des propriétés d'inflammabilité de plusieurs polymères thermoplastiques contenant des nanocharges exfoliées tels le PA6 et le PA12 ; ainsi que des nanocomposites contenant des nanocharges intercalaires tels le PS et le PP. A titre d'exemple, dans le PA6, le PHRR a été réduit de 32 et 63% avec l'ajout de 2 et 5%*m* respectivement de nanocharges exfoliées. Une autre étude a été également réalisée sur le PA6 par Kashiwagi et al.[50].

Les études du comportement au feu des nanocomposites à base de nanocharges d'argile ont montré que les propriétés ignifugeantes du nanocomposite sont liées à la formation d'une barrière protectrice en surface du matériau [51, 52].

Une autre étude dans le PA66 a été réalisée par Qin et al. [53]. Ils ont utilisé deux charges, les montmorillonites (MMT) à 5%_m et les MMT organophiles (OMMT) à 2, 5 et 10%_m. Les OMMT ont été préparées par réaction d'échange de cations en utilisant l'alkylammonium. Ils ont trouvé que tous les composites ont une stabilité thermique supérieure à celle du PA66 pur sous air. De plus, la stabilité thermique du nanocomposite exfolié PA66/OMMT a été plus élevée que celle du microcomposite PA66/MMT. En ce qui concerne le comportement au feu, ils ont observé que les pics du HRR du nanocomposite PA66 contenant 5%_m OMMT et du microcomposite PA66 contenant 5%_m MMT ont été réduits de 59 et de 32% respectivement. L'effet du nanocomposite est plus efficace que celui du microcomposite. Ceci est dû à l'effet barrière de la nanostructure dans le nanocomposite exfolié. Cependant, l'ignition des matériaux a eu lieu plus tôt que le polymère pur.

En conclusion, l'utilisation de nanocharges présente l'avantage d'être efficace pour des taux de charges relativement faibles, ce qui n'est pas le cas avec les retardateurs de flamme classiques. Cependant, leur efficacité est fortement liée à la viscosité du mélange, à l'état de dispersion et au taux de la couche carbonnée formée à la surface du matériau.

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre dédié à l'étude bibliographique, nous avons présenté en premier lieu une introduction à la synthèse, la structure, les propriétés ainsi que le mécanisme de dégradation du PA66. Ensuite nous avons introduit des généralités sur la combustion et les différentes familles de retardateurs de flammes rajoutées par la voie additive pour améliorer la résistance au feu du PA66. Dans certains cas, nous avons montré qu'il peut être plus avantageux de combiner deux ou plusieurs retardateurs de flamme pour associer leurs effets et obtenir des synergies.

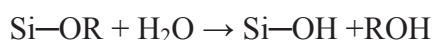
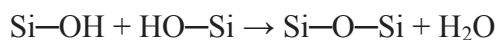
Toutefois, l'incorporation de ces retardateurs de flamme par la voie additive n'est généralement efficace qu'à taux de charges élevé et présente parfois une faible compatibilité avec la matrice polymère. Comme nous l'avons déjà signalé, l'objectif principal du projet SYRIMAP étant le développement de nouveaux matériaux composites anti-feu tout en fonctionnalisant les matrices polymères avec un « faible taux de charges », ceci nous laisse

penser à une alternative à la dispersion classique des retardateurs de flamme en tant qu'additifs. Par la suite, notre étude sera basée sur le procédé sol-gel appliqué à la synthèse de composites organiques-inorganiques comme une voie originale qui pourrait potentiellement être appliquée dans l'amélioration de la tenue au feu des matériaux tout en incorporant un très faible taux de charges. En particulier, la synthèse sol-gel de particules inorganiques *in situ* dans le polymère permet une bonne dispersion dans le cas de plusieurs oxydes métalliques tels que la silice ou le dioxyde de titane (TiO_2 ou SiO_2) [54].

III. Le procédé sol-gel : applications à l'ignifugation

III.1. Généralités sur le procédé sol-gel hydrolytique

Le procédé sol-gel hydrolytique se déroule classiquement en deux étapes ayant lieu dans des conditions douces (température $< 90^\circ\text{C}$ et à faible pression). La synthèse du réseau inorganique est basée sur les réactions d'hydrolyse et de condensations d'un alcoxyde métallique $\text{M}(\text{OR})_m$ ou un alcoxysilane. Ces réactions intervenant dans le procédé sol-gel ont été largement décrites dans la littérature [55-57]. Les précurseurs à base de silicium sont largement utilisés dans les procédés sol-gel de part leur plus faible réactivité envers les réactions d'hydrolyse ce qui permet de contrôler plus aisément l'avancement de la réaction, contrairement aux autres alcoxydes métalliques (alcoxydes de zirconium, titane, aluminium, ...) qui sont beaucoup plus réactifs [58]. C'est la raison pour laquelle, les principaux travaux concernent les composés «alcoxysilane» qui forment des réseaux de silice dans des matrices organiques. Le procédé sol-gel est généralement décrit par les réactions suivantes :

Hydrolyse :Oxalation : formation des liaisons siloxanes par condensation

et/ou

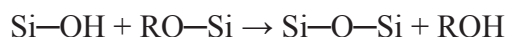


Figure 10. Réactions d'hydrolyse-condensation d'un alcoxysilane [59].

En présence d'eau, tout d'abord l'hydrolyse acide ou basique des groupements alkoxydes (OR) intervient, puis les condensations de deux groupements hydrolysés (OH) ou la condensation entre un groupement hydrolysé et un alcoxyde. Ces réactions entraînent la formation des liaisons siloxanes (Si-O-Si) et la libération de l'eau et de l'alcool (ROH) comme sous-produits respectivement.

Les étapes d'hydrolyse et de condensation peuvent être successives mais dans la plupart des cas, la condensation commence avant que l'hydrolyse ne soit complètement terminée.

La polymérisation des précurseurs alcoxysilanes forment un « sol » d'où l'appellation du procédé. C'est un état liquide formé d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. La vitrification du réseau formé conduit à la formation d'un gel de silice. Le gel obtenu, renfermant encore du solvant, peut également évoluer au niveau de sa structure et ses propriétés, ceci est connu par le vieillissement du gel. Cette étape conduit à la poursuite des réactions de polycondensation, ainsi les liaisons siloxanes formées mènent à la densification progressive du matériau.

Plusieurs paramètres peuvent influencer la cinétique des réactions d'hydrolyse-condensation des alcoxysilanes, ce qui conditionne la structure et les propriétés du produit obtenu. D'une manière générale, les variations de conditions de synthèse peuvent être dues au caractère basique ou acide du catalyseur, la température de réaction, le type du précurseur et la teneur molaire en eau par rapport à celle de l'alcoxysilane [58].

Un exemple typique est l'influence du milieu amide [60] sur les réactions d'hydrolyse-condensation du précurseur diéthylphosphatoéthyltriéthoxysilane (SiP). Le milieu amide conduit à une hydrolyse complète contrairement aux observations effectuées dans l'éthanol, où des groupements éthoxy sont toujours présents dans les espèces condensées même après

des temps de réaction très longs. Cet effet du solvant amide a été expliqué par la polarité élevée et la capacité à former de fortes liaisons hydrogènes du NMA.

III.2. Synthèse de silice fonctionnalisée par un groupement contenant du phosphore : applications potentielles pour l'ignifugation

Comme nous l'avons déjà observé, le procédé sol-gel a permis de mettre en œuvre un nouveau type de nanocomposites grâce à la création d'un réseau à base de silicium. De plus, plusieurs études ont montré que le silicium est un élément qui possède des propriétés ignifugeantes [61, 62]. A titre d'exemple, Hsiue et al. [61] ont constaté une augmentation des valeurs LOI pour des résines époxy contenant de la silice (à partir du TEOS) de 26 à 31%, ce qui prouve que la silice introduite dans une résine époxy a pour but l'amélioration des propriétés retard au feu. Wang et al. [62] ont expliqué que pour des polysiloxanes modifiés par une résine époxy, la conversion en oxyde de silicium stable peut former une couche vitreuse sur la surface du polymère limitant ainsi le transfert de chaleur et d'oxygène et permettant donc l'amélioration du comportement au feu. De façon contradictoire, l'introduction de silice par encapsulation dans une résine époxy ne montre pas d'amélioration des propriétés ignifugeantes du matériau [63].

D'une façon générale, le retard à la combustion reste généralement limité par l'ajout du silicium. Souvent, ce dernier est introduit en présence d'autres fonctions ignifugeantes comme les groupements phosphorés.

Cet effet de synergie entre le silicium et le phosphore a été expliqué par Chiang et al. [64] qui ont étudié la dégradation d'un matériau hybride à base d'une résine époxy (**Figure 11**).

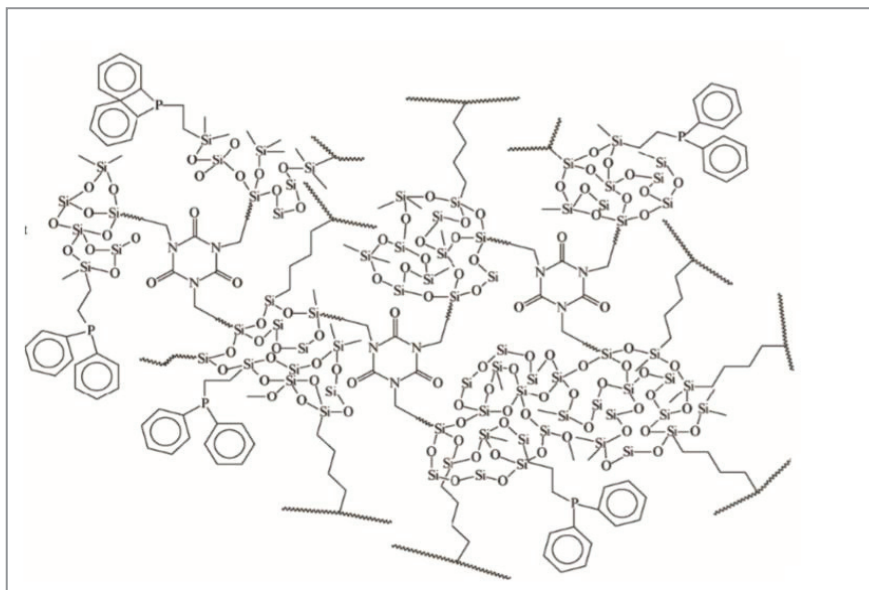


Figure 11. Structure hybride de la résine époxy élaborée par Chiang et al. [64].

Les hybrides ont été préparés par un mélange de deux solutions A et B, ensuite 5, 10 ou 15%_m de DPPTES [2-(Diphenylphosphino)éthyltriéthoxysilane] sont ajoutés au mélange.

La solution A est composée de résine époxyde modifiée IPTS (3-isocyanatopropyltriéthoxysilane) et du THF. La solution B est composée de IATE/APTS (acide isocyanurique ester triglycidyl/3-aminopropyltriéthoxysilane) dans un rapport molaire (3 : 1). Dans ce travail, ils ont constaté que la stabilité thermique des hybrides était inférieure à celle de la matrice pure en raison de la décomposition des groupements phosphorés dû à la fragilité des liaisons phosphorées. Toutefois le taux de résidu de l'hybride était 15% supérieur à celui de l'époxyde pur à 800°C.

Notre équipe s'est aussi intéressée à la synergie entre le silicium et le phosphore, nous nous sommes intéressés aux travaux concernant l'utilisation de la charge (SiP) ou diéthylphosphatotriéthoxysilane dans l'ignifugation.

A titre d'exemple, J.Bonnet [63, 65] dans ses travaux a montré une méthode innovante pour l'ignifugation de l'EVA par modification chimique des groupements acétoxy ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}$) du copolymère via des liaisons silicophosphorées assurées par le SiP au travers d'une réaction d'échange ester/alcoxysilane. Une diminution de 35% du pic du HRR a été observée au cône calorimètre pour un matériau hybride contenant 1,3% massique de silicium et 1,4% massique de phosphore. La synergie Si-P a été mise en évidence par la formation d'une couche carbonnée, jouant le rôle de barrière thermique, initiée par les groupements phosphorés et renforcée par le réseau réticulé SiO .

Chiang et al. [66] ont greffé un agent de couplage alcoxysilane sur une résine époxy dans le but de former des liaisons covalentes entre la matrice et la phase inorganique synthétisée à partir de TEOS et du SiP.

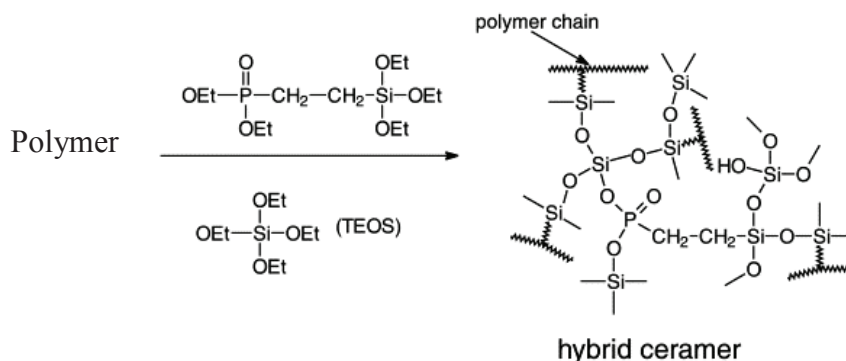


Figure 12. Schéma réactionnel de la formation de l'hybride [66].

Les analyses RMN de solide de silicium ont montré que les réactions ont eu lieu avec un taux de condensation élevé pour le SiP et le TEOS. L'étude morphologique a également montré que les particules ont bien été dispersées d'une façon homogène dans la matrice, ce résultat a révélé que les hybrides ont présenté une bonne miscibilité entre les phases organiques et inorganiques. Les valeurs de la température de dégradation pour une perte de masse de 10% ont été diminuées de 399 à 313°C. Cependant, le taux de résidu formé avec l'hybride a été plus élevé. Enfin, les valeurs de l'indice limite d'oxygène (ILO) ont été augmentées de 24 à 32% en présence du réseau inorganique.

Alongi et al. [67] ont utilisé le SiP (ou le DPTES) pour préparer une structure hybride silico-phosphorée par des réactions d'hydrolyse-condensation, dans le but d'augmenter la stabilité thermique et les propriétés feu du coton. Un nouveau procédé en plusieurs étapes comprenant 1 à 6 dépôts consécutifs de couches d'hybrides a été défini, obtenant ainsi des architectures différentes selon le nombre de couches déposées.

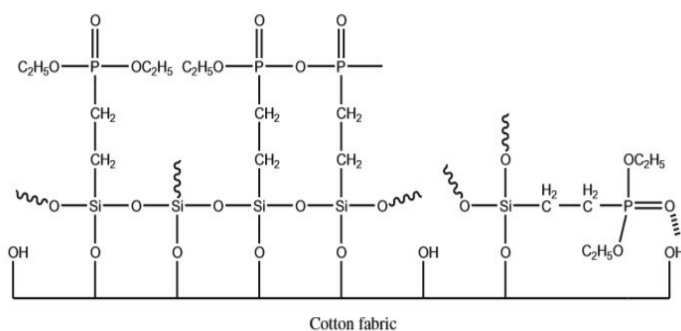


Figure 13. Représentation schématique du greffage possible du DPTES sur la surface de tissu de coton [67].

Les résultats ont révélé que toutes les courbes ATG des échantillons traités sont déplacées vers les faibles températures par comparaison avec le coton pur. Par ailleurs, le taux de résidu à 700°C a été beaucoup plus élevé pour les échantillons traités. En plus, le taux de résidu a augmenté avec le nombre de couches déposées sur le tissu de coton.

Les données de combustion ont montré que toutes les formulations entraînent une réduction significative du temps de combustion total ainsi que la formation d'un taux de résidu très important d'environ 10 à 35% selon les différents échantillons. Cette formation de char a protégé ainsi le tissu de la flamme. Ils ont également montré que le temps d'ignition diminue en présence de 3 ou 6 couches, ceci a été en accord avec leurs observations en ATG sous air. En dépit de la réduction du TTI, les revêtements hybrides se sont révélés protéger les tissus de coton en diminuant la durée de la combustion et en empêchant la formation d'espèces volatiles. Enfin, le PHRR et la production des fumées des échantillons traités ont été également réduits.

Pour finir, nous citons en particulier les travaux de thèse de P.V. Theil [59, 68] effectués dans notre laboratoire. Ses résultats nous ont apportés une solide base de départ à nos travaux.

En effet, l'originalité de son étude a été de développer une approche originale basée sur la génération *in situ* en matrice PA6 fondu d'une charge silice fonctionnalisée à partir des réactions d'hydrolyse-condensation d'un précurseur alcoxysilane au cours du procédé d'extrusion sans ajout d'eau. En partant du principe que l'eau résiduelle contenue dans les granulés de PA6 est suffisante pour amorcer les réactions d'hydrolyse (**Figure 14**).

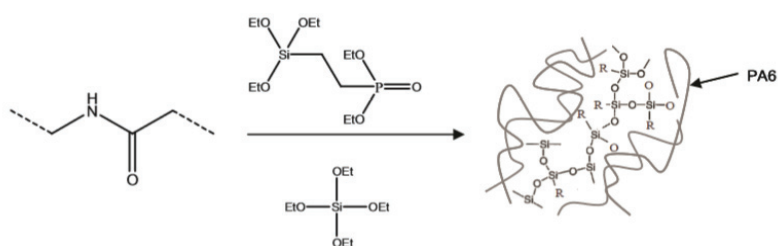


Figure 14. Synthèse d'un nanocomposite PA6/silice fonctionnalisée.

Avant de transposer les réactions directement dans le polymère fondu, les études ont été effectuées sur des composés modèles afin d'étudier l'effet chimique de la matrice polymère. L'influence de la température sur l'avancement des réactions d'hydrolyse-condensation a été également étudiée. Les analyses ont montré qu'un traitement thermique de 5 minutes à 180°C (comparable au temps de séjour et la température à peu près utilisée dans l'extrudeuse) ont permis d'obtenir des espèces très condensées T^3 pour le SiP. Dans un second temps, ils ont

transposé les réactions d'hydrolyse-condensation des précurseurs SiP et TEOS dans le polymère fondu lors de l'extrusion. Les analyses élémentaires ainsi que la RMN du solide du silicium ont montré que la synthèse a été réalisée avec succès. En ce qui concerne la morphologie des nanocomposites, les résultats MET/EDX ont montré la formation de particules de silice-phosphorée, bien dispersées avec une distribution de taille allant de 50 à 500 nm.

En ce qui concerne les propriétés feu, les tests au cône calorimètre ont révélé une amélioration de la tenue au feu pour le matériau nanocomposite PA6/silice phosphorée ayant de faible taux de silice et de phosphore incorporé. Sur la **Figure 15**, nous observons pour ce matériau (PA6+SiP_conc) une réduction de 53% du pic du HRR pour une teneur massique en Si de 2,51% et de 2,46% en P. Par contre, le nanocomposite contenant 2,3% en masse de silice préformée présente un comportement au feu proche du PA6 pur (même chaleur totale dégagée). Ces résultats ont confirmé l'intérêt de la synthèse d'une charge silicophosphorée permettant la dispersion à l'échelle moléculaire de la fonction phosphonate. Les résultats au cône calorimètre ont également montré une inflammation plus rapide du PA6 due à la fonction phosphonate et la formation d'un résidu charbonnée, expansé et stable favorisé par la silice phosphorée générée *in situ* le PA6.

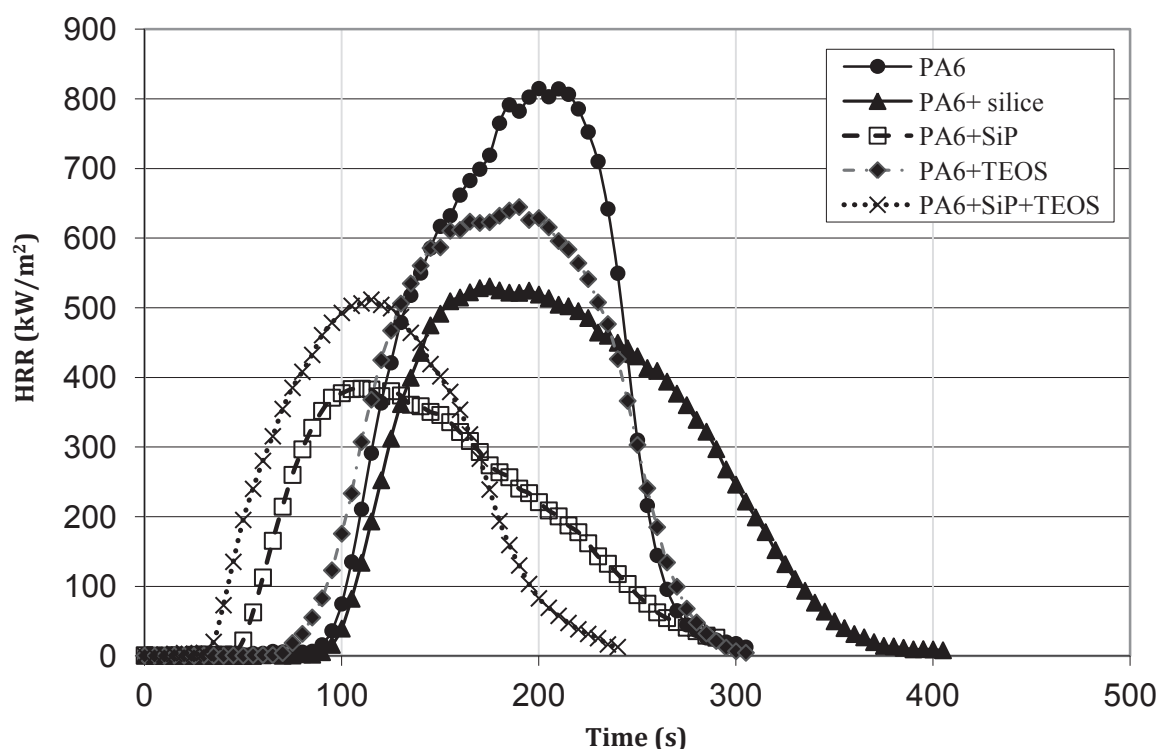


Figure 15. Évolution des courbes HRR obtenues au cône calorimètre en fonction du temps pour un flux de 50 kW/m² [59].

IV. Conclusion sur l'étude bibliographique

Lors de cette étude bibliographique, nous avons présenté en premier un état de l'art sur le PA66, sa synthèse et ses propriétés. Nous avons également montré quelques mécanismes de dégradation retrouvés dans la littérature pour le PA6 et le PA66.

Ensuite, nous avons décrit des généralités sur le processus de combustion et les différentes familles de retardateurs de flammes utilisés dans le PA66. Nous avons également constaté que dans certains cas, la combinaison de deux ou plusieurs retardateurs de flamme permet d'avoir des effets de synergie dans l'ignifugation.

Dans la troisième partie de ce chapitre, comme une alternative à l'ajout des retardateurs de flamme par la voie additive, nous avons présenté des généralités sur le procédé sol-gel hydrolytique appliqué à la synthèse de composites organiques-inorganiques comme une nouvelle voie pour améliorer la résistance au feu des matériaux.

Enfin, nous avons observé que la génération in situ de silice fonctionnalisée en polymère fondu lors du procédé d'extrusion est une voie potentielle pour apporter les fonctions ignifugeantes au sein du matériau. Nous avons également signalé que ce procédé permet de disperser des fonctions originales à l'échelle nanométrique. La fonction phosphorée favorise la formation d'une couche expansée protectrice à la surface du matériau, et le réseau inorganique Si-O renforce la stabilité de la couche carbonnée formée.

Nous nous servirons de ces études pour synthétiser une charge silice fonctionnalisée avec des composés phosphorés ou éventuellement azotés in situ dans le polymère fondu afin d'élaborer un matériau composite à base d'un copolymère de PA66/PA6. Nous nous intéressons en premier au comportement au feu des composites possédant des liaisons silico-phosphorées (Cop-PA/SiP). En second lieu, nous essayerons de valoriser cette nouvelle voie originale en étendant les travaux de recherche à d'autres types de précurseurs. Ces travaux seront décrits ultérieurement dans les chapitres suivants de ce manuscrit.

V. Références bibliographiques

- [1] Marcellan A. Microstructures, micromécanismes et comportement à rupture de fibres PA 66 2004.
- [2] Hafsaoui SL. Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage 2013.
- [3] Hu X-C, Yang HH. 1.11 - Polyamide and Polyester Fibers. In: Zweben AK, editor. Comprehensive Composite Materials. Oxford: Pergamon; 2000. p. 327-44.
- [4] Herrera Ramirez JM. Les Mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques 2004.
- [5] Bunn CW, Garner EV. The Crystal Structures of Two Polyamides ('Nylons'). Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences. 1947;189:39-68.
- [6] Haberkorn H, Illers KH, Simak P. Calorimetric, X-ray and infra-red investigations on poly(hexamethylene adipamide). Polymer Bulletin. 1979;1:485-90.
- [7] Chivas C. Amélioration du comportement au feu des composites polyamide-6 renforcés fibres de verre via l'ensimage 2005.
- [8] Georges M. Polyamide 6-6. Techniques de l'ingénieur Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie. 1997.
- [9] Guerin B. Polyamides PA. Techniques de l'ingénieur 1994.
- [10] Braun E, Levin BC. Nylons - a Review of the Literature on Products of Combustion and Toxicity. Fire and Materials. 1987;11:71-88.
- [11] Achhammer BG, Reinhart FW, Kline GM. Mechanism Of The Degradation Of Polyamides. Journal of Applied Chemistry. 1951;1:301-20.
- [12] Herrera M, Wilhelm M, Matuschek G, Kettrup A. Thermoanalytical and pyrolysis studies of nitrogen containing polymers. J Anal Appl Pyrolysis. 2001;58–59:173-88.
- [13] Schaffer MA, Marchildon EK, McAuley KB, Cunningham MF. Thermal Nonoxidative Degradation of Nylon 6,6. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer 2000;40:233-72.
- [14] Herrera M, Matuschek G, Kettrup A. Thermal Degradation Studies of Some Aliphatic Polyamides Using Hyphenated Techniques (TG-MS, TG-FTIR). J Therm Anal. 2000;59:385-94.
- [15] Schaffer MA, Marchildon EK, McAuley KB, Cunningham MF. Thermal nonoxidative degradation of nylon 6,6. Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics. 2000;C40:233-72.

- [16] Senoo H, Tsuge S, Takeuchi T. Pyrolysis-Gas Chromatographic Analysis Of 6-66-Nylon Copolymers. *Journal of Chromatographic Science*. 1971;9:315-&.
- [17] Gijsman P, Steenbakkers R, Furst C, Kersjes J. Differences in the flame retardant mechanism of melamine cyanurate in polyamide 6 and polyamide 66. *Polymer Degradation and Stability*. 2002;78:219-24.
- [18] Levchik SV, Weil ED, Lewin M. Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polymer International*. 1999;48:532-57.
- [19] Holland BJ, Hay JN. The dependence of non-volatile residue formation in nylon 6 and nylon 6,6 during thermal degradation on hydrogen bonding in the melt. *Polymer*. 2001;42:4759-61.
- [20] Bourbigot S, Delobel R, Duquesne S. Caractérisation et propriétés d'usage des composites. *Techniques de l'ingénieur*. 2006.
- [21] Brossas J. Retardateurs de flammes *Techniques de l'ingénieur*. 1999.
- [22] Briggs PJ. International plastics flammability handbook second edition: Principles, regulations, testing and approval Jurgen Troitzsch, Hanser Publishers, Munich, 1990.
- [23] Jacques V, Véronique D. Chimie de la combustion *Flammes à base d'hydrocarbures*. *Techniques de l'ingénieur Fluides et combustion*. 2004;base documentaire : TIB213DUO.
- [24] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2009;63:100-25.
- [25] Hornsby PR, Wang J, Rothon R, Jackson G, Wilkinson G, Cossick K. Thermal decomposition behaviour of polyamide fire-retardant compositions containing magnesium hydroxide filler. *Polymer Degradation and Stability*. 1996;51:235-49.
- [26] Hastie JW, McBee CL. Mechanistic studies of triphenylphosphine oxide-poly(ethyleneterephthalate) and related flame retardant systems. 1975.
- [27] Braun U, Scharrel B. Flame retardant mechanisms of red phosphorus and magnesium hydroxide in high impact polystyrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2004;205:2185-96.
- [28] Braun U, Balabanovich AI, Scharrel B, Knoll U, Artner J, Ciesielski M, et al. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites. *Polymer*. 2006;47:8495-508.
- [29] Scharrel B, Kunze R, Neubert D. Red phosphorus-control led decomposition for fire retardant PA 66. *J Appl Polym Sci*. 2002;83:2060-71.

- [30] Jou WS, Chen KN, Chao DY, Lin CY, Yeh JT. Flame retardant and dielectric properties of glass fibre reinforced nylon-66 filled with red phosphorous. *Polymer Degradation and Stability*. 2001;74:239-45.
- [31] Liu Y, Wang Q. Melamine cyanurate-microencapsulated red phosphorus flame retardant unreinforced and glass fiber reinforced polyamide 66. *Polymer Degradation and Stability*. 2006;91:3103-9.
- [32] Levchik SV, Costa L, Camino G. Effect of the Fire-Retardant Ammonium Polyphosphate on the Thermal-Decomposition of Aliphatic Polyamides .3. Polyamides 6.6 and 6.10. *Polymer Degradation and Stability*. 1994;43:43-54.
- [33] Li L, Chen G, Liu W, Li J, Zhang S. The anti-dripping intumescent flame retardant finishing for nylon-6,6 fabric. *Polymer Degradation and Stability*. 2009;94:996-1000.
- [34] Fu XM, Liu Y, Wang Q, Zhang ZJ, Wang ZY, Zhang JZ. Novel Synthesis Method for Melamine Polyphosphate and Its Flame Retardancy on Glass Fiber Reinforced Polyamide 66. *Polym-Plast Technol Eng*. 2011;50:1527-32.
- [35] Jahromi S, Gabrielse W, Braam A. Effect of melamine polyphosphate on thermal degradation of polyamides: a combined X-ray diffraction and solid-state NMR study. *Polymer*. 2003;44:25-37.
- [36] Braun U, Bahr H, Scharrel B. Fire retardancy effect of aluminium phosphinate and melamine polyphosphate in glass fibre reinforced polyamide 6. *e-Polymers*. 2010.
- [37] Didane N. Elaboration et caractérisation fonctionnelle de matériaux polymères intumescents : application aux textiles de recouvrement 2012.
- [38] Horrocks AR, Smart G, Horold S, Wanzke W, Schlosser E, Williams J. The combined effects of zinc stannate and aluminium diethyl phosphinate on the burning behaviour of glass fibre-reinforced, high temperature polyamide (HTPA). *Polymer Degradation and Stability*. 2014;104:95-103.
- [39] Braun U, Scharrel B, Fichera MA, Jager C. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6. *Polymer Degradation and Stability*. 2007;92:1528-45.
- [40] Seefeldt H, Duemichen E, Braun U. Flame retardancy of glass fiber reinforced high temperature polyamide by use of aluminum diethylphosphinate: thermal and thermo-oxidative effects. *Polymer International*. 2013;62:1608-16.
- [41] Braun U, Scharrel B. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine cyanurate in glass-fibre-reinforced poly(1,4-butylene terephthalate). *Macromol Mater Eng*. 2008;293:206-17.

- [42] Naik AD, Fontaine G, Samyn F, Delva X, Bourgeois Y, Bourbigot S. Melamine integrated metal phosphates as non-halogenated flame retardants: Synergism with aluminium phosphinate for flame retardancy in glass fiber reinforced polyamide 66. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98:2653-62.
- [43] Roos A, Bergmann G, Rosa ML, Cerin O, Fontaine G, Duquesne S, et al. Flame-proofed polymer compositions. 2009.
- [44] Duquesne S, Fontaine G, Cerin-Delaval O, Gardelle B, Tricot G, Bourbigot S. Study of the thermal degradation of an aluminium phosphinate-aluminium trihydrate combination. *Thermochim Acta*. 2013;551:175-83.
- [45] Samyn F. Compréhension des procédés d'ignifugation du polyamide 6 : apport des nanocomposites aux systèmes retardateurs de flamme phosphorés 2007.
- [46] Casu A, Camino G, De Giorgi M, Flath D, Morone V, Zenoni R. Fire-retardant mechanistic aspects of melamine cyanurate in polyamide copolymer. *Polymer Degradation and Stability*. 1997;58:297-302.
- [47] Zhang J, Lewin M, Pearce E, Zammarano M, Gilman JW. Flame retarding polyamide 6 with melamine cyanurate and layered silicates. *Polym Adv Technol*. 2008;19:928-36.
- [48] Lu XS, Qiao XY, Yang T, Sun K, Chen XD. Preparation and Properties of Environmental Friendly Nonhalogen Flame Retardant Melamine Cyanurate/Nylon 66 Composites. *J Appl Polym Sci*. 2011;122:1688-97.
- [49] Gilman JW. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*. 1999;15:31-49.
- [50] Kashiwagi T, Harris RH, Zhang X, Briber RM, Cipriano BH, Raghavan SR, et al. Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites. *Polymer*. 2004;45:881-91.
- [51] Cárdenas MA, García-López D, Fernández JF, Gobernado-Mitre I, Merino JC, Pastor JM, et al. EVA Nanocomposites Elaborated with Bentonite Organo-Modified by Wet and Semi-Wet Methods. *Macromol Mater Eng*. 2007;292:1035-46.
- [52] Tang Y, Hu Y, Wang S, Gui Z, Chen Z, Fan W. Preparation and flammability of ethylene-vinyl acetate copolymer/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2002;78:555-9.
- [53] Qin HL, Su QS, Zhang SM, Zhao B, Yang MS. Thermal stability and flammability of polyamide 66/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*. 2003;44:7533-8.
- [54] Bounor-Legaré V, Cassagnau P. In situ synthesis of organic-inorganic hybrids or nanocomposites from sol-gel chemistry in molten polymers. *Prog Polym Sci*. 2014;39:1473-97.

- [55] Livage J. Basic Principles of Sol-Gel Chemistry. In: Aegerter M, Mennig M, editors. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users: Springer US; 2004. p. 3-14.
- [56] Brinker CJ, Scherrer GW. Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press, San Diego. 1999.
- [57] C. J. Brinker, Scherer GW. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing 1999.
- [58] Houel A. Revêtements polyesters hybrides organiques-inorganiques par voie sol-gel 2011.
- [59] Theil P. Synthèse de nouveaux ignifugeants par génération in situ de charge inorganique à base de phosphore en matrice polymère fondu 2008.
- [60] Van Nieuwenhuyse P, Bounor-Legare V, Boisson F, Cassagnau P, Michel A. Hydrolysis-condensation reactions of diethylphosphato-ethyltriethoxysilane with tetraethoxysilane studied by Si-29-NMR: Solvent and phosphonate catalytic effect. Journal of Non-Crystalline Solids. 2008;354:1654-63.
- [61] Hsiue GH, Liu YL, Liao HH. Flame-retardant epoxy resins: An approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites. J Polym Sci Pol Chem. 2001;39:986-96.
- [62] Wang WJ, Perng LH, Hsiue GH, Chang FC. Characterization and properties of new silicone-containing epoxy resin. Polymer. 2000;41:6113-22.
- [63] Bonnet J. Nouvelles voies de modification chimique des EVA par réaction d'hydrosilylation ou de transestérification : applications potentielles pour l'ignifugation: Université de Lyon 1; 2011.
- [64] Chiang C-L, Chang R-C, Chiu Y-C. Thermal stability and degradation kinetics of novel organic/inorganic epoxy hybrid containing nitrogen/silicon/phosphorus by sol-gel method. Thermochim Acta. 2007;453:97-104.
- [65] Bonnet J, Bounor-Legare V, Boisson F, Melis F, Camino G, Cassagnau P. Phosphorus based organic-inorganic hybrid materials prepared by reactive processing for EVA fire retardancy. Polymer Degradation and Stability. 2012;97:513-22.
- [66] Chiang C-L, Ma C-CM. Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy containing silicon and phosphorus nanocomposites by sol-gel method. European Polymer Journal. 2002;38:2219-24.
- [67] Alongi J, Colleoni C, Malucelli G, Rosace G. Hybrid phosphorus-doped silica architectures derived from a multistep sol-gel process for improving thermal stability and flame retardancy of cotton fabrics. Polymer Degradation and Stability. 2012;97:1334-44.

[68] Theil-Van Nieuwenhuyse R, Bounor-Legare V, Bardollet P, Cassagnau P, Michel A, David L, et al. Phosphorylated silica/polyamide 6 nanocomposites synthesis by in situ sol-gel method in molten conditions: Impact on the fire-retardancy. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98:2635-44.

CHAPITRE II :

Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents précurseurs et matériaux utilisés lors de cette thèse ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation. La matrice polymère ainsi que les produits chimiques seront présentés dans la première partie de ce chapitre puis la deuxième partie sera consacrée plus en détails pour les techniques d'analyses.

I. Matériaux : caractéristiques des produits utilisés

I.1. Matrice copolymère

La matrice utilisée dans le cadre de notre étude est un copolymère de PA66 contenant environ 10%_m de PA6 et 0,3%_m de TiO₂. Cette matrice de grade filage est fournie par la société Solvay et commercialisée sous le nom de «Stabamid 25RS 5 S2». Le polyamide est étuvé à 80°C pendant 48h sous vide pour éviter toute hydrolyse lors de sa mise en œuvre. Les principales caractéristiques sont données dans le **Tableau 1**.

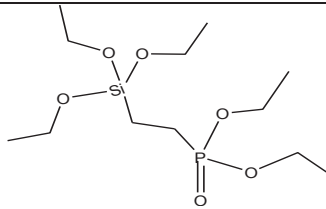
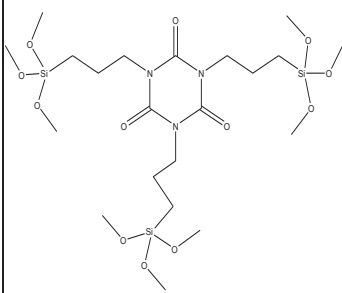
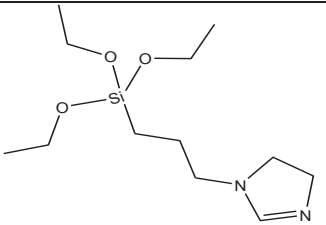
Tableau 1. Propriétés physico-chimiques du copolymère de PA66.

Propriétés physico-chimiques	Stabamid 25 RS 5 S2
Domaine de fusion	250-270°C
Température d'auto-inflammabilité	> 470°C
Densité relative	1,14
Décomposition thermique	> 350°C

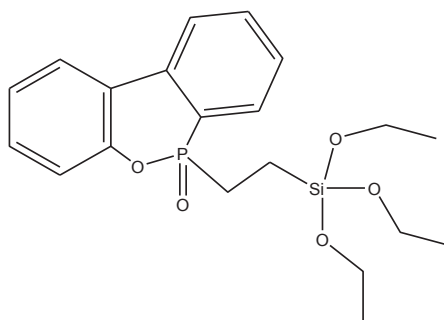
I.2. Précurseurs alcoxysilanes

Les précurseurs alcoxysilanes dénommés SiP, TTPI et SiN respectivement, ont été fournis par la société ABCR (Germany). Leurs caractéristiques physico-chimiques sont répertoriées dans le **Tableau 2**. Les trois produits ont été utilisés sans aucune étape de purification additionnelle.

Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques des alcoxysilanes utilisés.

Précurseur, pureté	Structure chimique	Densité	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)
Diéthylphosphato-éthyltriéthoxysilane (SiP); 92%		1,03	328,4	141/2mm Hg
Tris(3-triméthoxysilyl propyl)-isocyanurate (TTPi); 95%		1,17	615,8	>250°C à 0,13 hPa (543,9 °C à 760 mmHg)
N-(3-Triéthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole (SiN); 97%		1,01	274,4	134°C/2mm Hg

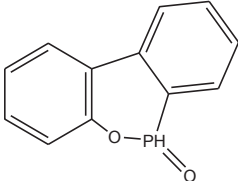
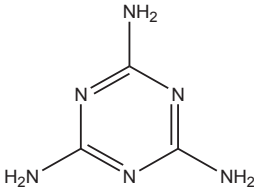
Un deuxième produit silico-phosphoré, dénommé Si-DOPO (**Figure 16**) a été synthétisé à partir de la réaction d'addition du vinyltriéthoxysilane (VTES) sur le 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène 10-oxide (DOPO) en présence de l'azobisisobutyronitrile (AIBN). L'intérêt de l'utilisation de ce produit ainsi que les étapes de sa synthèse et sa purification seront détaillés ultérieurement dans le chapitre V.

**Figure 16.** Structure chimique du Si-DOPO.

I.3. Retardateurs de flamme commerciaux

Différents retardateurs de flamme ont été utilisés dans ce projet. Le premier est commercialisé par la société Clariant sous l'appellation Exolit OP1312. Celui-ci est un mélange de phosphinate d'aluminium (commercialisé également par Clariant, sous le nom Exolit OP1230) et de produit azoté, probablement le polyphosphate de mélamine (MPP). Le deuxième produit phosphoré est un phosphinate monofonctionnel, le 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène 10-oxide dénommé DOPO, est fourni par la société ABCR. Le dernier retardateur de flamme est un composé azoté, la mélamine pure, fournie également par ABCR. Les structures chimiques ainsi que les caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le **Tableau 3**.

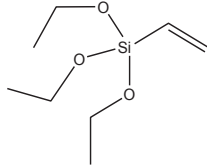
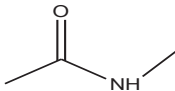
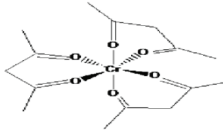
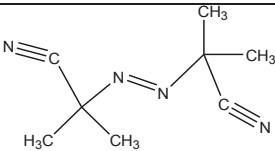
Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques des retardateurs de flamme utilisés.

Retardateur de flamme	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	Point de fusion (°C)
Exolit OP1312	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1 - \text{P} - \text{O}^- \\ \\ \text{R}_2 \end{array} \right] \text{Al}^{3+} + \text{Composé azoté}$	-	-
9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène 10-oxide (DOPO)		216,2	119
2,4,6-triamino-1,3,5 triazin (Mélamine)		126,1	< 250

I.4. Autres produits utilisés

D'autres produits ont été utilisés dans le cadre de ce projet. Les propriétés chimiques ainsi que les structures de ces produits sont répertoriés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4. Structure et propriétés chimiques des produits utilisés.

Précurseur	Structure chimique	Densité	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)
Vinyltriéthoxysilane (VTES)		0,90	190,3	160-161
N-méthylacétamide (NMA)		0,95	73,1	204-206
Triacétylacétonate de chrome (Cr(acac) ₃)		-	349,3	340
Azobisisobutyronitrile (AIBN)		1,11	164,2	-

Le vinyltriéthoxysilane a été mélangé avec le DOPO pour synthétiser un nouveau précurseur alcoxysilane en présence de l'AIBN. Le N-méthylacétamide a été utilisé comme un milieu modèle vu que sa structure comporte le motif répétitif de la chaîne du polyamide. En plus, pour que les analyses en RMN liquide du silicium soient quantitatives, il a été nécessaire d'utiliser une espèce paramagnétique comme le Triacétylacétonate de chrome ou Cr(acac)₃ afin que l'aire des pics soit proportionnelle à la concentration en noyau silicium dans le milieu. Le Cr(acac)₃ joue le rôle d'agent de relaxation pour le ²⁹Si et ceci sans affecter la cinétique des réactions d'hydrolyse-condensation des alcoxysilanes [1].

II. Techniques utilisées

II.1. Transformation à l'état fondu

II.1.1. Extrusion réactive

Différentes formulations ont été préparées par extrusion. Ce procédé a été choisi comme moyen de mise en œuvre pour pouvoir élaborer de grandes quantités de mélanges de manière représentative de ce qui est fait industriellement. Les mélanges sont préparés dans notre laboratoire sur une Leistritz modèle LSM 30-34. Cette extrudeuse possède deux vis corotatives de diamètre 34 mm chacune avec un rapport longueur / diamètre (L/D) de 34. Elle est équipée d'un doseur gravimétrique pour introduire les granulés et d'une pompe HPLC assurant l'injection des liquides d'une façon continue et contrôlée. Le fourreau est composé de 10 éléments chauffants indépendants, assisté d'une régulation à eau. La vitesse de rotation des vis et le débit du doseur sont commandés par ordinateur. Ce dernier réalise, en outre, l'acquisition de la température matière en un point du fourreau par mesure infra-rouge et l'acquisition de la mesure de pression au niveau de la filière. Les éléments du profil de vis sont toujours repérés par deux chiffres gradués en mm le premier renseignant sur le pas de vis et le second sur la longueur totale de l'élément. L'injection du liquide se fait au niveau de l'élément 3. Les éléments malaxeurs (KB) sont caractérisés par l'angle entre deux éléments successifs. Dans ce profil, la zone de cisaillement n'est pas assurée par un contrefilet. En effet, ce dernier est remplacé par des éléments malaxeurs, montés à pas inverse, assurant la fusion rapide des granulés avant l'injection du liquide, tout en restant peu cisailant. Cette configuration génère aussi un bouchon de polymère évitant ainsi la remontée du liquide en amont de l'extrudeuse. Le descriptif détaillé du profil retenu est présenté sur la **Figure 17**.

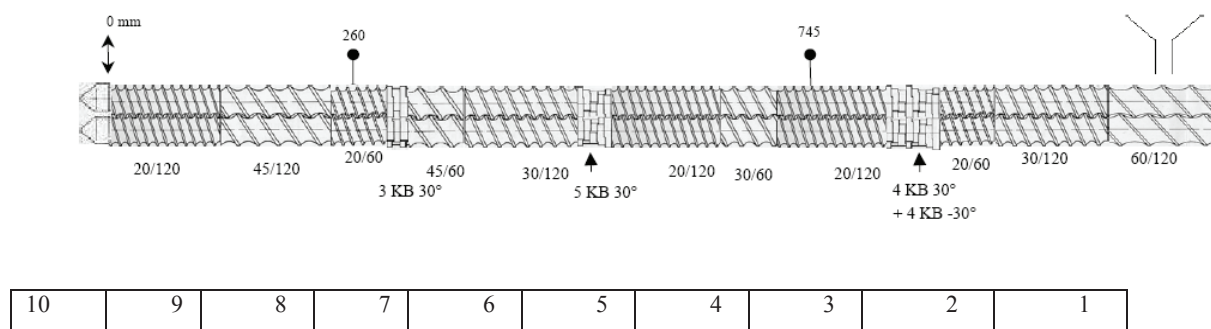


Figure 17. Profil des vis sans contre-filets.

Les jongs ainsi obtenus sont refroidis en sortie de l'extrudeuse, puis granulés.

II.1.2. Presse – injection

Les granulés après extrusion sont ensuite utilisés pour former par injection moulage des plaques aux dimensions $(100 \times 100 \times 4) \text{ mm}^3$ pour les tests au cône calorimètre, ainsi que des disques de diamètre 25 mm et d'épaisseur 2 mm pour les mesures rhéologiques.

L'injection des plaques a été réalisée à l'École des Mines d'Alès par le laboratoire partenaire C2MA. La presse à injecter est une Krauss Maffei, de 50 tonnes de force de fermeture, modèle « KM50/180CX », caractérisée par un diamètre de vis de 28 mm et un rapport longueur / diamètre (L/D) de 25. La presse utilisée est représentée sur la **Figure 18**.



Figure 18. Schéma de la presse à injecter «Krauss Maffei».

Les conditions de moulage de référence sur la Krauss Maffei sont définies dans le **Tableau 5**. Nous avons modifié quelques paramètres pour quelques formulations, à titre indicatif : les températures au niveau des cinq zones de chauffe ont été diminuées de 5 à 10°C.

Tableau 5. Conditions de moulage de référence.

Température du moule	100°C
Dosage	51 cm ³ + 3 cm ³ de décompression
Vitesse de la vis	150 tr/min
Températures du cylindre chauffant	(alimentation) 270 - 270 - 275 - 275 - 285°C (buse)
Dynamique (remplissage)	15 cm ³ /s
Statique (maintien)	200 bars durant 20 s
Contre-pression	120 bars

L'injection des disques a été réalisée dans notre laboratoire sur une presse de type Babyplast, de 62,5 KN de force de fermeture, modèle 6/10P avec piston de 14 m. Les conditions d'injection de la Babyplast sont décrites dans le **Tableau 6** ci-dessous.

Tableau 6. Conditions d'injection de la Babyplast.

Température du moule	80°C
Charge matière	~ 20 mm
Pression d'injection	100 bar
Températures des zones de chauffe	R ₁ = 270°C, R ₂ = 270°C, R ₃ = 275°C
Temps de refroidissement	12 s

II.2. Caractérisations structurales et physicochimiques des matériaux

II.2.1. RMN du liquide

La réactivité des composés utilisés ainsi que les cinétiques de réactions en milieu modèle ont été analysées par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

II.2.1.1. RMN du proton, carbone et phosphore.

Les analyses de RMN en milieu liquide du proton ¹H, du carbone ¹³C et du phosphore ³¹P ont été effectuées sur un spectromètre Bruker AVANCE III muni d'une tête de mesure BBFO+ 5mm, à des fréquences de 400.1 MHz, 100.6 MHz et 162.0 MHz respectivement. Le solvant

utilisé est le chloroforme (Aldrich- CDCl_3) deutéré. Pour les cinétiques de réactions, le solvant deutéré utilisé est le diméthylsulfoxyde (DMSO- d_6) deutéré dans un tube coaxial pour éviter tout contact entre le solvant et le milieu réactionnel. Les déplacements chimiques sont donnés en partie par millions (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

II.2.1.2. RMN du silicium

Les solutions ont été préparées dans le N-méthylacétamide (NMA) comme milieu modèle du motif polyamide. Le précurseur liquide est introduit dans le tube RMN, sont ensuite ajoutés l'hexaméthylidisilane (HMDS) comme référence interne, le triacétylacétonate de chrome ($\text{Cr}(\text{acac})_3$), et le solvant (NMA). Le solvant deutéré (DMSO- d_6) est pré-mélangé avec quelques gouttes de TMS puis introduit dans le tube coaxial. Le $\text{Cr}(\text{acac})_3$ est rajouté en proportion molaire 1/0,03 en $\text{Si}/\text{Cr}(\text{acac})_3$ afin de diminuer le temps de relaxation du silicium contenu dans nos espèces. La calibration a été effectuée par rapport au TMS et les analyses ont été réalisées à 30°C. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE II à 79.5 MHz muni d'une sonde Sélective ^{29}Si mm. Une séquence inverse gate, un cycle de pulse de 70° et un délai de 11 s ont été appliqués. Le premier spectre enregistré est le t_0 , le début de la cinétique est repéré par l'ajout de l'eau qui va amorcer la réaction d'hydrolyse ensuite le premier spectre enregistré après l'ajout de l'eau est le t_1 .

II.2.2. Viscosimétrie en solution

La création de la silice fonctionnalisée accompagnée par la libération de l'alcool dans le polymère fondu et les conditions de mise en œuvre rendent indispensable l'étude de toute éventuelle dégradation du polyamide. De ce fait, les mélanges ont été analysés par viscosimétrie en solution. L'appareil utilisé de marque LAUDA est composé d'une interface PVS 1/2 E permettant de le relier à un ordinateur. Cette interface est également reliée à un détecteur infrarouge. Un tube de Ubbelohde (constante de capillaire= $0,011905\text{mm}^2/\text{s}^2$, $D=1,26\text{mm}$) est plongé dans un bain d'eau distillée thermorégulé par un système LAUDA ET 15 S et par une arrivée d'eau froide dont la température est maintenue à 25°C. Les solutions ont été préparées dans de l'acide formique à 85% massique dans l'eau. Pour chaque échantillon, une solution mère est préparée à partir de laquelle nous avons obtenu 5 dilutions de concentrations égales à environ 8, 7, 6, 5 et 4g/L. Les solutions ont été pré-filtrées avec des filtres PTFE hydrophiles de 45 μm avant d'être injectées dans le tube. Pour chaque solution, 5 mesures ont été effectuées. Sur ces 5 mesures, 3 ont été retenues et ensuite moyennées.

Ces mesures nous permettent de tracer les droites des viscosités réduite et inhérente en fonction de la concentration de la solution. La viscosité intrinsèque est ensuite calculée par extrapolation à concentration nulle. La masse molaire moyenne viscosimétrique (M_v) est ensuite déduite de la viscosité intrinsèque par la relation de Mark Houwink suivante :

$$[\eta] = KM_v^a$$

Équation 1.

$[\eta]$ étant la viscosité intrinsèque, avec $K=0,061$ mL/g et $a=0,71$ [2] pour $T=25^\circ\text{C}$.

II.2.3. Microscopie électronique

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) de nos matériaux générés *in situ* ont été réalisées au Centre Technologique des Microstructures à l'Université de Lyon 1 avec un appareil Hitachi S800 et une tension d'accélération de 15KV. Les échantillons ont été préparés par cryofracture, ensuite métallisés par plasma, de manière d'être recouverts d'une fine couche d'or-palladium conductrice.

Les analyses de microscopie électronique en transmission (MET) ont été également effectuées au Centre Technologique des Microstructures sur des coupes ultra-fines des nanocomposites Cop-PA/SiP obtenues par cryomicrotomie à -110°C . Les échantillons sont placés sur des grilles du cuivre recouvertes d'un film de formvar. Les analyses sont réalisées sur un microscope électronique à transmission (MET) JEOL 1200EX équipé d'un spectromètre en dispersion des rayons X (EDX) couplé à un système d'analyse NORAN Voyager III.

L'étude morphologique des résidus des tests au cône calorimètre a été réalisée sur un microscope électronique à balayage de type Quanta 200 Feg équipé d'un spectromètre en dispersion des rayons X (EDX) au C2MA, école des Mines d'Alès. Les images ont été obtenues sous vide poussé avec une tension d'accélération de 12,5 ou de 15 kV.

II.2.4. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires des éléments ont été effectuées par le Service Central d'Analyse (S.C.A.) du C.N.R.S. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé l'analyse élémentaire pour avoir accès aux teneurs en silicium, phosphore, carbone et azote dans les composites préparés *in situ* ainsi que les résidus des tests au feu.

La détermination du carbone s'effectue par combustion totale du prélèvement à 1050°C sous courant d'hélium/oxygène et sous pression. Le carbone est respectivement transformé en

dioxyde de carbone. Ce dernier est séparé sur une colonne chromatographique et ensuite mesuré sur un détecteur à conductibilité thermique ou quantifié par des détecteurs spécifiques infrarouges.

Le dosage de l'azote s'effectue également par combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'hélium/oxygène. L'azote est ainsi transformé en divers oxydes d'azote. Ces oxydes sont ensuite réduits en azote moléculaire, séparés sur une colonne chromatographique de CO₂ et de l'H₂O issus de la combustion, avant d'être quantifiés par un détecteur à conductibilité thermique.

Pour le dosage des éléments silicium et phosphore, une fusion alcaline à 450°C est réalisée avant dosage par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES).

La précision des résultats pour des teneurs majeures est de $\pm 0,3\%$ absolu.

II.2.5. RMN du solide

Les expériences de RMN haute résolution du solide sur les composites ainsi que les résidus des tests au feu ont été réalisées au Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2) à CPE Lyon en collaboration avec Mme Christine LUCAS. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE 300 avec une sonde Bruker CPMAS (Polarisation croisée rotation à l'angle magique) de 4 mm. La vitesse de rotation des échantillons est de 10 kHz pour RMN ¹H, 12 kHz pour RMN ³¹P et 5 kHz pour RMN ²⁹Si. Les échantillons sont sous forme de poudre finement broyée.

II.2.6. Mesures rhéologiques

Les mesures de viscosité en rhéomètre dynamique ont été réalisées avec un rhéomètre ARES® de TA Instruments à déformation imposée, à partir de disques de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Les tests ont été effectués en configuration plan-plan entre deux plateaux parallèles (d= 25mm) et sous flux d'azote afin d'éviter l'oxydation thermique des échantillons. Les disques sont préparés par compression à l'aide d'une presse disponible au laboratoire ou à partir de la presse à injecter Babyplast.

Les matériaux sont soumis à un balayage en fréquence entre 10⁻² et 10² rad/s sous une isotherme de 260°C et une déformation de 30%.

II.2.7. Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les expériences thermogravimétriques ont été effectuées en utilisant une SDT Q600 de TA Instruments. Les échantillons ont été chauffés dans des nacelles en alumine à partir de la température ambiante jusqu'à environ 750°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous atmosphère d'azote ou sous air avec un débit de 25mL/min. Les données rapportées sont Tonset pour laquelle la formulation affiche 5% de perte en poids, Tm à laquelle la vitesse de décomposition est la plus élevée et le pourcentage résiduel à 700°C.

II.3. Propriétés feu: suivi de gaz et analyse des résidus

Les tests au feu sont obtenus avec un microcalorimètre de combustion et un cône calorimètre (couplé à un spectromètre Infrarouge). Les majeurs produits de dégradation sont déterminés par analyse thermogravimétrique couplée chromatographie gaz et spectrométrie de masse ainsi que par ATG couplée à un spectromètre IR.

II.3.1. Analyses thermogravimétriques couplées à un spectromètre Infrarouge (ATG/IR)

Les expériences ont été effectuées au Service Central d'Analyse (S.C.A.) du C.N.R.S. Afin d'identifier les produits de décomposition, un analyseur thermogravimétrique Q50 de TA Instruments a été couplé à un spectromètre Nicolet Nexus. Les températures de la ligne de transfert et la cellule de gaz ont été maintenues à 240°C. Le spectromètre infrarouge a été utilisé avec une résolution optique de 4cm⁻¹. Les expériences ont été réalisées sous azote et sous air avec un débit de gaz de 90 mL/min. Les échantillons (environ 10 mg) ont été chauffés dans des nacelles ouvertes en alumine, de 30°C à environ 700°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. L'attribution des composants est basée sur l'identification des pics caractéristiques et par la soustraction des produits connus (comme l'eau, ...), les profils d'évolution ont également été tracés en fonction du temps ou de la température.

II.3.2. Thermogravimétrie couplée chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (ATG/CG/SM)

Les mesures ont été effectuées sur un appareil TA-SDT Q600 couplé avec un système de chromatographie gazeuse 6890N-GC avec un détecteur de masse 5973N-MS d'Agilent Instruments. Une interface de stockage de gaz IST16 mise au point par SRA Instruments a été

reliée à la balance thermogravimétrique et le réseau de la CG à travers deux lignes de transfert chauffées à 240°C qui nous permettent de récupérer et d'isoler des fractions de gaz de l'analyse thermique **Figure 19**. Ces fractions sont transportés jusqu'au chromatographe grâce au passage d'un gaz vecteur, puis ensuite injectées dans le système CG-SM. La colonne de la CG est de type HP-5MS (20 m x 0,18 mm x 0,18 µm). Les mesures ont été menées sous hélium ou sous air avec une montée en température de 5°C/min de l'ambiante jusqu'à 800°C. Le four de la CG a été maintenu à 60°C, puis chauffé jusqu'à 280°C avec une vitesse de chauffe 40°C/min. L'injecteur de la CG et la température du détecteur ont été maintenus à 280°C. Les spectres de masse ont été obtenus en fonction du temps d'élution avec une gamme de masse de 10 à 700 uma. L'attribution des pics est réalisée grâce aux temps de rétention et à l'analyse des fragments de masse.

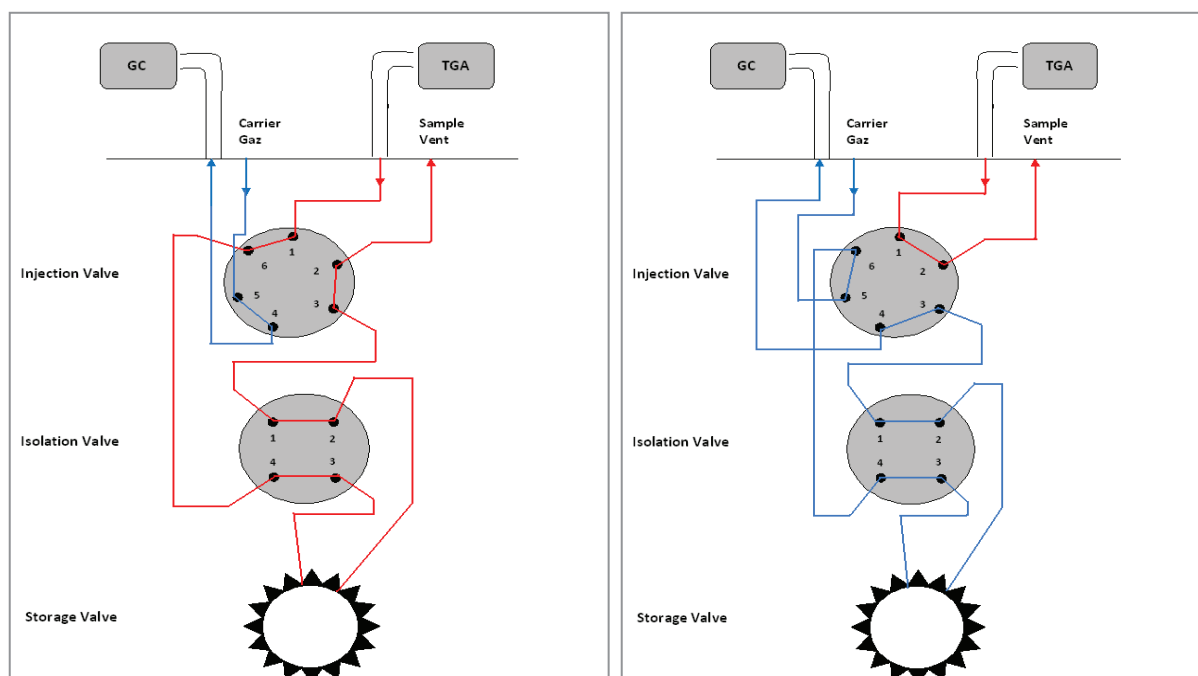


Figure 19. Couplage ATG/IST16/CG en mode stockage à gauche et injection à droite.

II.3.3. Microcalorimètre de combustion (PCFC)

Les mesures ont été effectuées sur un microcalorimètre FFA de marque Fire Testing Technology (FTT). Le principe de microcalorimétrie est présenté sur la **Figure 20**.

Quelques milligrammes (2-4 mg) de l'échantillon sont placés dans un creuset, puis pyrolysés dans un four balayé sous un flux d'azote et une rampe en température de 1°C/s. Les produits de dégradation sont ensuite collectés dans une deuxième chambre maintenue à 900°C en présence d'oxygène (mélange N₂/O₂ 80/20). Dans cette chambre et à cette température, la combustion complète des gaz de pyrolyse aura lieu. Le flux de gaz en sortie passe sur un

milieu filtrant (ex : drierite) qui permet d'absorber l'eau avant d'être dirigé vers des analyseurs où aura lieu la mesure de consommation d'oxygène. Cette dernière permet de remonter à la valeur de débit calorifique ou Heat Release Rate (HRR en W/g) en se basant sur le principe d'Huggett [3], selon lequel pour les composés organiques, la chaleur de combustion est proportionnelle à la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion soit 13,1KJ/g d'oxygène consommé. Cette technique nous permet également de déterminer la capacité de débit calorifique soit le débit calorifique maximum divisé par la vitesse de chauffe, qui est une propriété intrinsèque du matériau, appelée Heat Release Capacity (HRC). Le résultat obtenu est sous forme d'une courbe des valeurs HRR en fonction de la température. L'aire sous la courbe représente la chaleur totale dégagée ou Total Heat Release (THR en J.g⁻¹.k⁻¹). Le pic maximum de cette courbe correspond au pic de flux calorifique ou Peak of Heat Release Rate (pHRR). Dans le cas où la décomposition du produit est complexe, autrement dit, si nous observons plusieurs pics HRR, nous nous intéresserons à la somme des HRC de tous les pics déconvolués (Σ HRC).

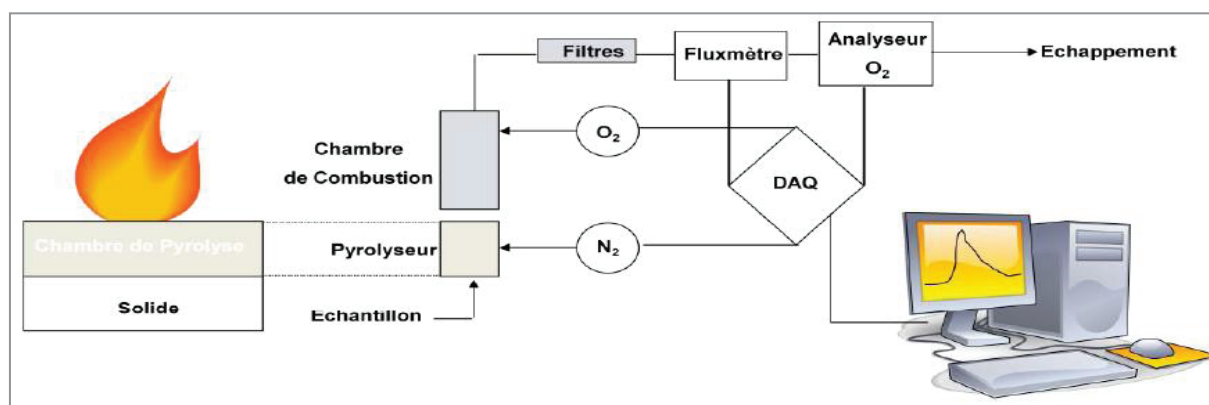


Figure 20. Schéma du principe d'un microcalorimètre de combustion.

II.3.4. Cône calorimètre couplé à un spectromètre Infrarouge

L'appareil utilisé est de marque Fire Testing Technology. Les expériences ont été réalisées sur des plaques de dimensions 100x100x4mm³, sous un flux de chaleur de 50kW/m² qui correspond au flux de chaleur d'un feu entièrement développé. Le principe d'un cône calorimètre est présenté sur la figure ci-dessous. L'échantillon est soumis à un flux de chaleur radiatif émis par un cône tronqué construit par un enroulement d'une résistance électrique. Un igniteur (étincelle initiée par des électrodes) assure l'inflammation du matériau. Les gaz de combustion ainsi que les fumées sont aspirés dans une cheminée où l'analyse est effectuée. A l'issue du test, de nombreuses informations sont collectées. Nous présentons les grandeurs les

plus importantes dans le **Tableau 7**. La masse de l'échantillon est également mesurée en continu avec une thermo-balance, ainsi que l'opacité des fumées (opacimètre Laser). Le dosage du CO et CO₂ est assuré par absorption IR. De ce fait, le cône calorimètre est le dispositif le plus approprié pour simuler le scénario d'un incendie.

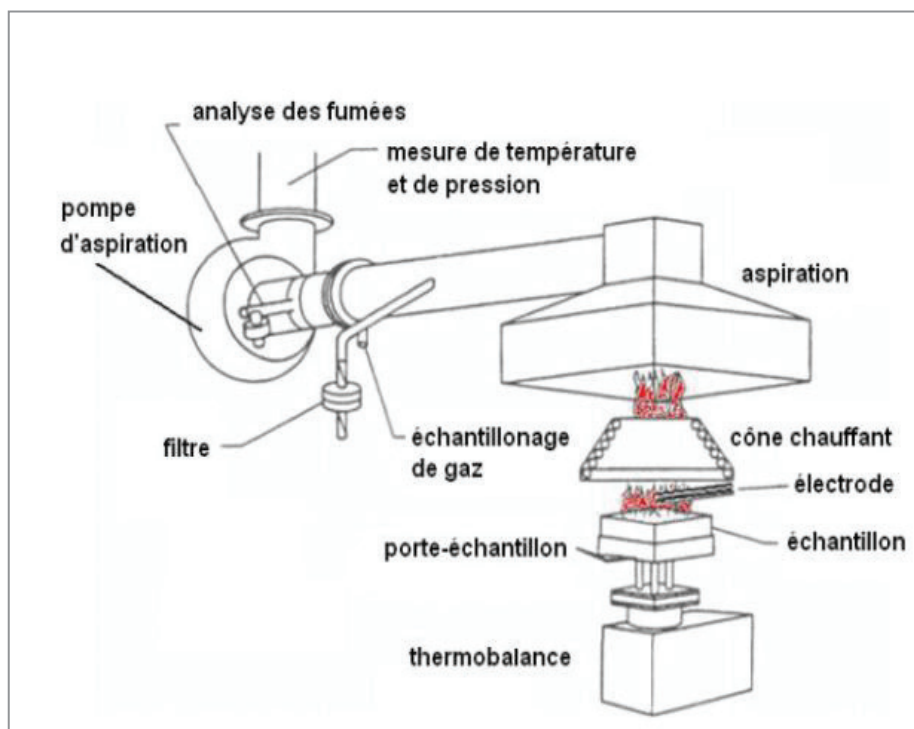


Figure 21. Schéma du principe d'un cône calorimètre.

Le cône calorimètre a été également couplé à un analyseur Antaris IGS avec un détecteur MCT (recommandé pour sa haute performance) de Thermo Scientific Company. La résolution optique pour la mesure des gaz a été fixée à 0,5 cm⁻¹ pour éviter les problèmes d'interférence potentiellement causés par les bandes d'absorption de l'eau à des résolutions inférieures. Le spectromètre infrarouge et la ligne de transfert sont chauffés à 160°C pour minimiser la condensation des effluents de hauts points d'ébullition.

Tableau 7. Grandeurs principales d'un test au cône calorimètre.

Grandeurs et abréviations	Traduction	Unité
Time To Ignition (TTI)	Temps d'ignition	s
Time to Flame Out (TTF)	Temps d'extinction	s
Total Heat Release (THR)	Chaleur totale dégagée	MJ.m ⁻²
Total Heat Evolved (THE)	Chaleur totale dégagée en phase gaz	MJ.m ⁻² .g ⁻¹
Peak of Heat Release Rate (pHRR)	Pic de flux calorifique	KW.m ⁻²
Résidue	Taux de résidu	%

III. Références Bibliographiques

- [1] Kelts LW, Effinger NJ, Melpolder SM. Sol-gel chemistry studied by ¹H and ²⁹Si nuclear magnetic resonance. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1986;83:353-74.
- [2] Liquori AM, Mele A. Viscous behavior of polyhexamethylenadipamide molecules in solution. *Journal of Polymer Science*. 1954;13:589-94.
- [3] Huggett C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen-consumption measurements. *Fire and Materials*. 1980;4:61-5.

CHAPITRE III:

Publication 1: “Influence of organophosphorous silica precursor on the thermal and fire behaviour of a PA66/PA6 copolymer”

I. Objectifs:

Le premier objectif de ces travaux de thèse concerne l'élaboration de matériaux composites Cop-PA/SiP (diéthylphosphatoéthyltriéthoxysilane) par génération *in situ* de la charge silico-phosphorée, dans le polymère à l'état du fondu, lors du procédé de mise en œuvre. Le deuxième objectif est d'étudier le rôle de cette silice comportant une fonction phosphonate sur le comportement au feu de la matrice copolymère PA66/PA6.

Dans ce chapitre, nous présenterons en premier lieu la décomposition thermique de la matrice copolymère ainsi que des composites à base de SiP. Une analyse détaillée des principaux produits de dégradation obtenus par ATG/CG/SM et ATG/IRTF complètera cette première partie. Ensuite, nous présenterons les résultats du comportement au feu obtenus par cône calorimétrie avec les principales grandeurs mesurées telles le temps d'ignition (TTI), le débit calorifique (PHRR), la forme de la courbe HRR ainsi que la chaleur totale dégagée (THR). L'étude cherchera à définir à la fois le mode d'action du SiP et son rôle dans les deux phases gaz et condensée ainsi que son mécanisme de décomposition. Ces résultats seront présentés sous forme d'une publication qui sera soumise en octobre 2014.

La deuxième partie de ce chapitre sera présentée sous forme d'un complément d'études, dans le but de décrire les différents paramètres expérimentaux de l'extrusion. Cette étude sera complétée par viscosimétrie en solution ainsi que par rhéologie dynamique pour vérifier que la synthèse *in situ* du SiP ne modifie pas les caractéristiques moléculaires du Cop-PA. Ensuite une analyse par RMN du solide sera effectuée afin de vérifier que le précurseur alcoxysilane a été convenablement incorporé dans la matrice et dans le but de déterminer le degré d'avancement des réactions d'hydrolyse-condensation. De même, la stabilité de la liaison phosphonate sera étudiée par RMN du solide. Enfin, l'état de dispersion des charges dans les nanocomposites synthétisés *in situ* sera présenté.

Influence of organophosphorous silica precursor on the thermal and fire behaviour of a PA66/PA6 copolymer

Article soumis en octobre 2014 au journal: Polymer Degradation and Stability

J.Sahyoun¹, V. Bounor-Legaré¹, L.Ferry², R. Sonnier², F. Melis¹, A. Bonhommé³, P. Cassagnau¹

¹ *Université de Lyon, Université de Lyon 1, CNRS UMR5223, IMP@Lyon 1, 15 Boulevard Latarjet, F-69622 Villeurbanne, France.*

² *Centre de Recherche C2MA, École des Mines d'Alès, 6 Avenue de Clavières, F-30319, Alès, France.*

³ *Université de Lyon, Université de Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR5280, CNRS, ENS-Lyon, 5 rue de la Doua, F-69100, Villeurbanne, France.*

ABSTRACT

An organophosphorus silica filler was generated *in situ* the molten PA66 copolymer (Cop-PA) during extrusion process without adding solvents. Nanocomposites synthesis is based on hydrolysis-condensation reactions of diethylphosphatoethyltriethoxysilane precursor (SiP). The thermal stability of Cop-PA/SiP composites and the major degradation products were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and TGA coupled with Infrared spectrometry (TGA/FTIR). The Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter (PCFC) and cone calorimeter were used to investigate the fire behaviour of the nanocomposites. Results showed a decrease by more than 50% of the peak of heat release rate (PHRR) and the formation of an expanded char layer with the addition of only 0.91%wt of silicon and 0.96%wt of phosphorus by this original route of fillers dispersion.

II. Introduction

The development of environmentally friendly flame retardants has become a major challenge in the modern polymer industry. The halogenated compounds have been proved to reduce hazard during polymer combustion and pyrolysis, but may present health and ecological issues [1]. Phosphorous flame retardants, which represented 20% of the flame retardant consumption in 2006 in Europe [2], are often proposed as alternatives for halogenated compounds. Polyamide 66 (PA66), as an engineering thermoplastic, is playing an important role in modern industry due to its high tensile strength, good chemical resistance, low friction coefficient and easy processing properties. However, PA66 has some disadvantages, such as high moisture absorptivity and easy flammability [3]. Therefore, PA66 needs to be flame retarded. In this paper, the most attention will be paid to the phosphorous flame-retardant additive approach. The range of phosphorous flame retardants is very broad, including organic and inorganic compounds: red phosphorus, organic and inorganic phosphates, phosphonates and phosphinates [4]. Phosphorous compounds are known to act either in the condensed phase by creating a charred layer due to dehydration and further crosslinking reactions or in the gaseous phase by releasing radicals such as PO° , PO_2° and HPO° which scavenge free radicals OH° and H° responsible for the spread of the flame [5]. Previous investigations have shown that phosphorous can also act in both, the condensed and the gaseous phase [6-8]. The activity of phosphorus depends on the nature of the used flame retardant, the chemical structure of the matrix as well as the interaction with other additives.

A typical example is glass-fiber reinforced PA66 containing 6–8%wt of red phosphorus, which achieves V-0 classification in the UL 94 test [9]. The thermal and thermo-oxidative decomposition of reinforced PA66 containing red phosphorus in comparison to PA66/GF, are characterized by at least three different steps, which strongly overlap for PA66/GF and are clearly separated for PA 66/GF/red P [10]. The cone calorimeter test showed that PA66/GF/red P is an effective charring material, resulting in a clear reduction in Total Heat Evolved (THE) and HRR values, and achieving V-0 classification in the UL 94, thus a mainly solid-phase mechanism was reported.

An intumescent coating is observed with the addition of ammonium polyphosphate (APP) to the PA66 [11]. APP decreases the onset degradation temperature of the polyamide and creates a protective layer made of polyphosphoric acids, thermally stable on the surface of the

material, which can be expanded to a cellular structure by gaseous degradation products. This reactivity is also established for polyamide 6 [12]. For PA66, the effect was most evident in terms of oxygen index which increased with APP concentration in the composites (10, 20, 30 and 40%wt). The addition of 25%wt of melamine polyphosphate (MPP) to a glass fiber reinforced PA66 [13] leads to a V-0 classification. MPP system acts as a char-forming (intumescent) flame retardant in both PA66 and PA6 [14]. It releases phosphorus based acids, which accelerate the decomposition reaction and the crosslinking of PA66. Meanwhile, the nitrogen compounds released contributes to the expansion of the molten phase, the formation of the intumescent layer as well as the dilution of the fuel gas [13, 14].

Another phosphorus compound, aluminum tris(diethylphosphinate) also referred as AlPi, is one of the most used phosphinates in glass-fiber reinforced polyamides [15]. AlPi is usually used in the presence of melamine polyphosphate [16] or melamine cyanurate (20%wt of FR)[17, 18]. The effect of the addition of AlPi with MPP and zinc borate (18%wt of FR) in PA66 containing 30%wt of glass fiber was also studied [19]. In fact, AlPi acts as a flame inhibitor in the gas phase, while MPP leads to a fuel dilution and a phosphate barrier formation. The addition of AlPi to MPP results in an aluminium phosphate barrier formation while the fuel dilution effect became less effective. Combining, AlPi, MPP and zinc borate shows a much more improved barrier effect with the formation of a boron-aluminium phosphate layer. In a recent study [20] based on the combination of Alpi, zinc borate and melamine salts (Safire[®]) in a glass reinforced (30%wt) PA66, it was found that all formulations containing 15, 18 and 20%wt of flame retardants have been classified V-0 in the UL94 test. These composites also pass the glow wire test at 960°C and finally a significant decrease in HRR values was also observed in cone calorimeter test.

These flame retardants are usually added in the polymer matrix as preformed fillers. Few years ago, a new approach was developed as an alternative to this path of dispersion [21-23] and lately for improving the flame retardancy of thermoplastic polymers such as PA6 [24]. The syntheses are based on hydrolysis-condensation reactions of alkoxysilanes precursors during extrusion process without adding solvents. Besides creating the inorganic phase in polymer matrix, this strategy also offers an innovative way for tailoring material properties with the use of functionalized alkoxysilane precursor such as silicophosphorylated ones.

Theil-Van Nieuwenhuyse and al. [24] shows that *in situ* generation of phosphorylated silica by sol-gel method within a PA6 matrix in the molten state during extrusion is a very novel

route for obtaining flame retarded nanocomposites. Results have shown a significant decrease about 50% of the heat of release rate and the formation of an important residue during cone calorimeter test with the addition of only 2.51%wt of silicon and 2.46%wt of phosphorus.

The aim of the present work was to develop this synthetic route, using the same precursor (diethylphosphatoethyltriethoxysilane) for enhancing the fire performance of a PA66/PA6 copolymer matrix using different loadings. More specifically, we focused on the degradation mechanisms of the composites as well as the mode of action of the *in situ* generated silicophosphorylated filler were deduced. Fire performance was based on cone calorimeter and pyrolysis combustion flow calorimeter tests.

III. Experimental

III.1. Materials / preparation of compounds

PA66/PA6 (90:10 %wt) copolymer used in this study was kindly provided by Solvay group under the trade name STABAMID 25 RS 5 S2 and will be denoted Cop-PA. The organophosphorous alkoxysilane precursor (Diethylphosphatoethyltriethoxysilane, 92%) denoted as SiP was purchased from ABCR Gelest (Germany).

Cop-PA pellets were dried 48 h at 80°C under vacuum prior to use. The composites were prepared by melt blending in a corotating twin screw extruder (Leistritz LSM model, diameter 30 mm, L/D 34) at 250°C. The organophosphorous inorganic precursor was added into the matrix in the molten state at a constant flow rate using an external liquid pump. The special design of the screw, the processing temperature and the screw speed were adapted to the experiment in a manner to prevent the degradation of the matrix and to allow a continuous injection. Viscosimetry was performed to check if the hydrolysis-condensation reactions impact the copolymer molar mass. Values of average viscosimetric molar mass (M_v) were calculated from the intrinsic viscosity in aqueous HCOOH (90 vol %) at 25°C by applying the Mark-Houwink equation with $K = 0.061$ mL/g and $a = 0.71$ [25]. Results (not shown here) have evidenced that the extrusion conditions and the introduction of alkoxysilane precursor during the process did not modify the molecular characteristics of Cop-PA.

A summary of the prepared composites is shown in **Table 1**.

Table 1. Composition of the materials prepared through the extrusion process.

Materials	Measured SiP content (%wt)	Measured %wt of Si ^(a)	Measured %wt of P ^(a)	Ratio P/Si
Cop-PA	-	-	-	-
C8SiP	8	0.72	0.74	1.03
C11SiP	11	0.91	0.96	1.05
C13SiP	13	1.14	1.25	1.09

(a) Determined by elemental analysis.

In order to make an accurate study in TGA coupled infrared spectroscopy, a gel of the inorganic precursor (Diethylphosphatoethyltriethoxysilane) was prepared. In greater detail, 1.10 g of SiP were hydrolyzed with 3.3 mL of HCl (0.1 M) and 8.7mL of distilled water [26]. The solution was stirred for 24 h at 80°C, under nitrogen flow. In order to eliminate any trace of solvent the solution was exposed to air. Once gelled, the sample was air dried for 4 days and then dried at 80°C in an oven for around 14h.

III.2. Characterization of Thermal Decomposition

III.2.1. Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric experiments were performed using a SDT Q600 TGA from TA Instruments. The samples were heated in open alumina pans from room temperature up to about 750°C at a heating rate of 10°C/min under nitrogen or synthetic air flow of 25 mL/min. Reported data are T_{onset} at which the formulation displays 5 %wt weight loss, T_m at which the decomposition rate is the highest and the amount of residue at 700°C.

III.2.2. TG Coupled Gas Chromatography and Mass Spectroscopy (TG-GC-MS)

Measurements were carried out on a SDT Q600 TGA coupled with a 6890N GC system/5973N MS detector from Agilent Instruments. For this purpose, a gas storage interface IST16 developed by SRA Instruments was connected to the thermogravimetric balance and the GC network throughout two heated transfer lines, thus allowing us to retrieve and isolate

gas fractions from thermal analysis. These fractions are then injected into the GC/MS system. The GC column, HP-5MS (20 m x 0.18 mm x 0.18 μm), was held at 60°C, and then heated up to 280°C at a heating rate of 40°C/min. The inlet and the detector temperatures were maintained at 280°C. MS spectra were obtained as a function of elution time with a mass range of 10-700 amu.

III.2.3. TG Coupled with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (TG-FTIR)

In order to identify evolved decomposition products a Q50 thermogravimetric analyzer (TA Instruments) was coupled to a Nicolet Nexus spectrometer with a MCT detector. The temperatures of the transfer line and the gas cell were maintained at 240°C. The infrared spectrometer was operated at an optical resolution of 4 cm^{-1} . Experiments were performed under nitrogen or air with a gas flow rate of 90 mL/min. The samples (about 10 mg) were heated in open alumina pans, from 30°C up to about 700°C at a heating rate of 5°C/min. Components identification was based on characteristic peaks and by subtraction of recognizable products (such as water, ...), evolution profiles were also plotted in terms of time or temperature.

III.2.4. Pyrolysis-Combustion Flow Calorimeter (PCFC)

Pyrolysis combustion flow calorimeter (PCFC) analyses were performed on a Fire Testing Technology (FTT) apparatus. Samples around 2-3 mg were heated from 85°C up to 750°C at a heating rate of 1°C/s under nitrogen flow. The degradation products are then collected in a second chamber (combustor) maintained at 900°C in the presence of oxygen (N_2/O_2 mixture 80/20). In these conditions, the complete combustion of the pyrolysis gases takes place. The HRR value is calculated from oxygen consumption according to the principle of Huggett [7], which explains that for organic compounds, the heat of combustion is proportional to the amount of oxygen required for combustion; i.e. 13,1kJ/g of oxygen consumed. In this work, we focus only on the total heat release (THR) which corresponds to the area under the heat release rate curve. The uncertainties in THR for the apparatus are about 5%.

The ratio between the total heat release and the mass loss (measured in thermogravimetric analysis) allows calculating the effective heat of complete combustion (called EHC_{PCFC}).

Combustion efficiency in cone calorimeter is then calculated as the ratio between the EHC in cone calorimeter (EHC_{cone}) and EHC_{PCFC} .

III.3. Characterization of Fire Behaviour

III.3.1. Cone Calorimeter (CC)

The cone calorimeter is the most suitable apparatus to simulate a fire scenario at bench scale. Therefore, the combustion behaviour of materials was investigated using a cone calorimeter (CC) supplied by FTT company. Experiments were carried out at an irradiance of 50 kW/m^2 according to ISO 5660 standard. The distance between the cone heater and the sample ($100 \times 100 \times 4\text{ mm}^3$) was 25 mm. Time to ignition (TTI, s), Time to flame out (TTF, s), Total Heat Release (THR, kW/m^2), Heat Release Rate (HRR, kW/m^2), and peak of heat release rate (PHRR, kW/m^2) were measured. The value of HRR is also calculated from the oxygen consumption according to the principle of Huggett [27]. To ensure significant and reproducible data, experiments were repeated several times. The uncertainties in measurements for the apparatus are about 15%.

III.3.2. CC Coupled Fourier Transform Infrared Spectroscopy

During each experiment, the main gaseous species emissions from the combustion of the materials were continuously and simultaneously recorded. The Gram-Schmidt is the infrared chromatogram of the gases from the compound which has undergone the temperature rise. For this purpose, the cone calorimeter apparatus was coupled to an Antaris IGS analyser with an MCT detector (recommended for its high performance) from Thermo Scientific Company. Optical resolution for exhaust gas measurements was set at 0.5 cm^{-1} to avoid interference problems potentially caused by water's absorbance bands at lower resolutions. Both the IR spectrometer and the transfer line are heated to 160°C to minimize condensation of high boiling point effluents.

III.3.3. Residues morphology

The morphological study of the residual layer formed during sample combustion in cone calorimeter test was performed using a scanning electron microscope FEI Quanta 200 SEM equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer. Images were obtained under

high vacuum at a voltage of 12.5 kV. For sample preparation, the residue was stuck to a sample holder with a thin silver layer.

III.4. Elemental analysis

Elemental analysis was conducted at the Service Central d'Analyse (SCA, CNRS, 5 Rue de la Doua, F-69100, Villeurbanne, France). Silicon and Phosphorus contents were determined by ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer), Carbon content was determined by either catharometry or specific infrared detectors and Nitrogen content by catharometry.

IV. Results and discussion

IV.1. Thermal decomposition

IV.1.1. Thermal stability and residue

Thermal degradation of Cop-PA

The TG curves for the pure copolymer measured under helium and air flow are shown in **Figure 1**. A minor weight loss (< 1 %wt) is observed between 100 and 200°C corresponding to the residual water in the samples. Under inert atmosphere, one major degradation event was present with an onset decomposition temperature of 394°C yielding an overall mass loss of 98 %wt. Under synthetic air flow, Cop-PA undergoes two main degradation steps. The first important degradation step occurs between 350 and 480°C and a second one appears between 480 and 600°C. This thermal degradation behaviour of polyamides, under air, was described in the literature [28] by the formation of a carbonaceous layer that remains stable until 500°C and then oxidizes to volatiles at higher temperatures.

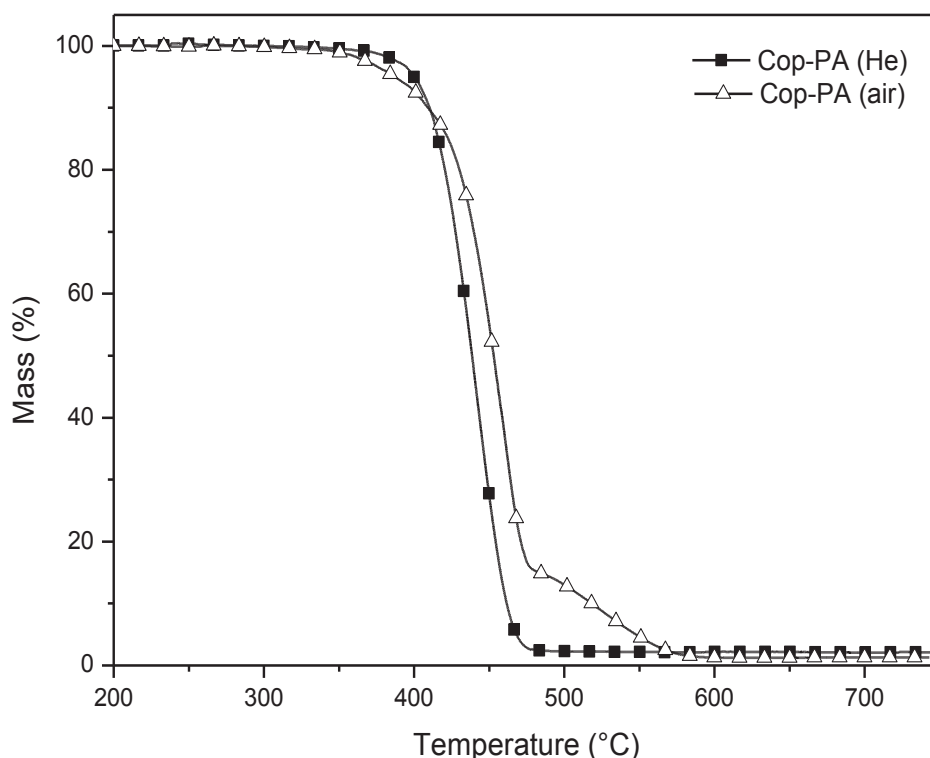


Figure 1. TG curves of Cop-PA under helium and air (heating rate= 10°C/min).

Thermal degradation of Cop-SiP blends

TG and DTG curves of Cop-PA and Cop/SiP blends under helium are shown in **Figure 2**. All the composites exhibit lower decomposition temperatures and higher amount of residues than the neat Cop-PA. More precisely, T_{onset} decreases with the amount of SiP introduced (**Table 2**). A minor mass loss is also observed between 100 and 200°C corresponding to the residual water and ethanol released due to hydrolysis-condensation reactions (ethanol probably trapped on the surface of the material). Furthermore, the thermal degradation of all Cop/SiP samples consists of a two main degradation steps whose maximum rates are between 375°C and 460°C. The main difference observed concerns the first step of degradation, which takes place at temperatures lower than for the Cop-PA. In fact, the position of the weight loss temperature in the first step decreases with increasing SiP content, while the position of the maximum rate of the second step is slightly shifted from 428°C to about 460°C. The decrease of the initial degradation temperature is consistent with the observations reported in the literature explaining that the phosphorus based flame retardants can accelerate the thermal decomposition of the polyamide matrix. For example, the DTG curves of PA 66/Red

Phosphorus materials had shown a second degradation step following the main one. The onset temperature of decomposition was also decreased by about 40°C, whereas the end-set temperature was increased about 15°C [10]. Such behaviour was also found in PA 66/APP (ammonium polyphosphate) systems. DTG curves had shown that these materials exhibit a two-step process of degradation. The position of the maximum rate of weight loss in the first step of degradation was about 85-95°C lower than the position of the single maximum for the thermal decomposition of pure PA 66 [11]. The composite containing 8%wt of SiP presents a shoulder rather than a peak; this is probably due to the lower concentration of SiP compared with other compounds.

The origin of the small mass loss observed around 315°C will be discussed later. TGA and DTG curves under air for mixtures containing SiP will be discussed later in the section referring to TGA coupled IR.

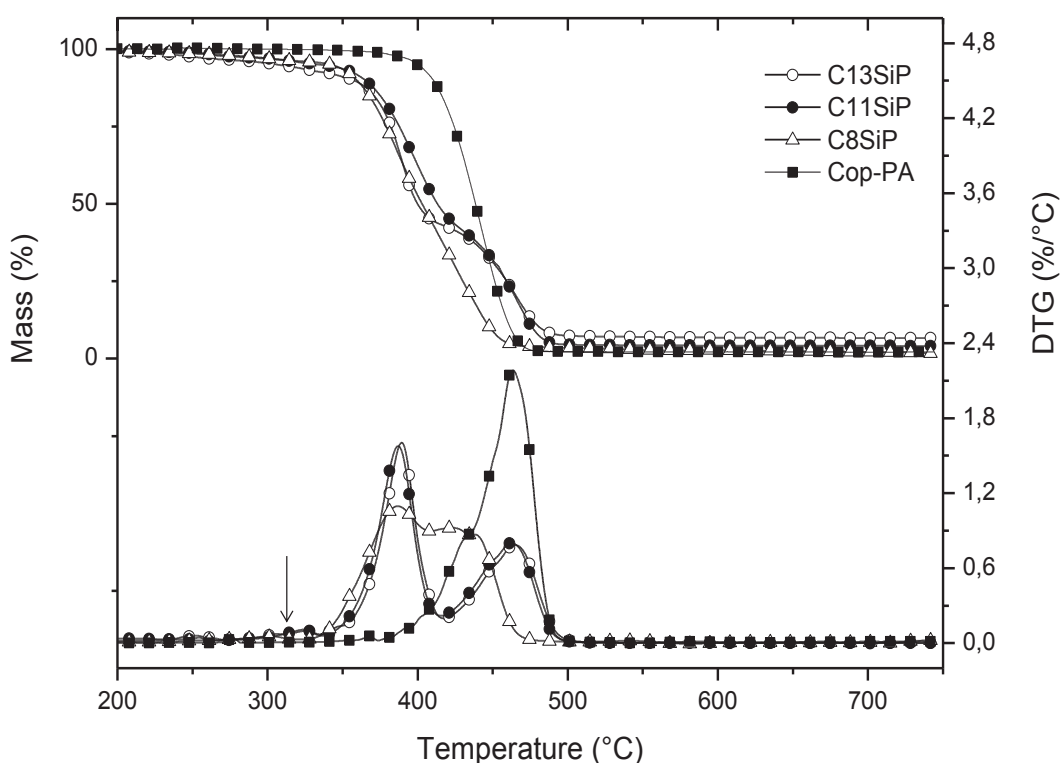


Figure 2. TG and DTG curves of Cop-PA and Cop/SiP blends under helium (heating rate 10°C/min).

Table 2. Thermogravimetric analysis results under helium.

Sample	T _{Onset} (°C)	T _m (°C)	Residue (%wt)
Cop-PA	394	440	2
Cop-8SiP	353	389 – 428 ^a	2.8
Cop-11SiP	332	387 – 458 ^b	4.2
Cop-13SiP	281	375 – 460 ^b	6.1

^a Shoulder. ^b Second peak.

IV.1.2. Evolved gas analysis and decomposition mechanisms

The major degradation products and the decomposition behaviour were studied under both inert and oxidative atmospheres, thus allowing us to separate the spectra of different effluents and to plot their evolution profile as a function of time or temperature.

- TGA-GC/MS results

In order to identify the major degradation products, extracted ion chromatograms collected at different m/z did not reveal the presence of caprolactam as a major degradation product of PA6, thus allowing us to consider that the low mass contribution of PA6 (10%wt) does not significantly influence the degradation of the copolymer matrix.

Under inert atmosphere, the gases detected consist mainly of water vapor, ammonia, carbon dioxide, hydrocarbons, amines and cyclopentanone. The formation of cyclopentanone and its derivatives as major degradation products for PA 6,6 were discussed in the literature [29-31] and several possible mechanisms of cyclopentanone formation were also suggested [31].

Taking into consideration the time of gas storage and injection, we managed to plot the evolution of cyclopentanone throughout the test. The spectral signature of this gas was detected between 360 and 500 °C under inert atmosphere but not under air, leading us to consider that, under air, cyclopentanone probably undergoes several decompositions into products of lower molar mass.

With the addition of SiP, except the presence of ethanol as a by-product of the hydrolysis-condensation reactions, the analysis revealed the emission of the same gases but not necessarily at the same temperatures and in the same proportions for the composites as for the

copolymer. The evolution of cyclopentanone as a function of time for Cop-PA and C11SiP under helium is shown in **Figure 3**.

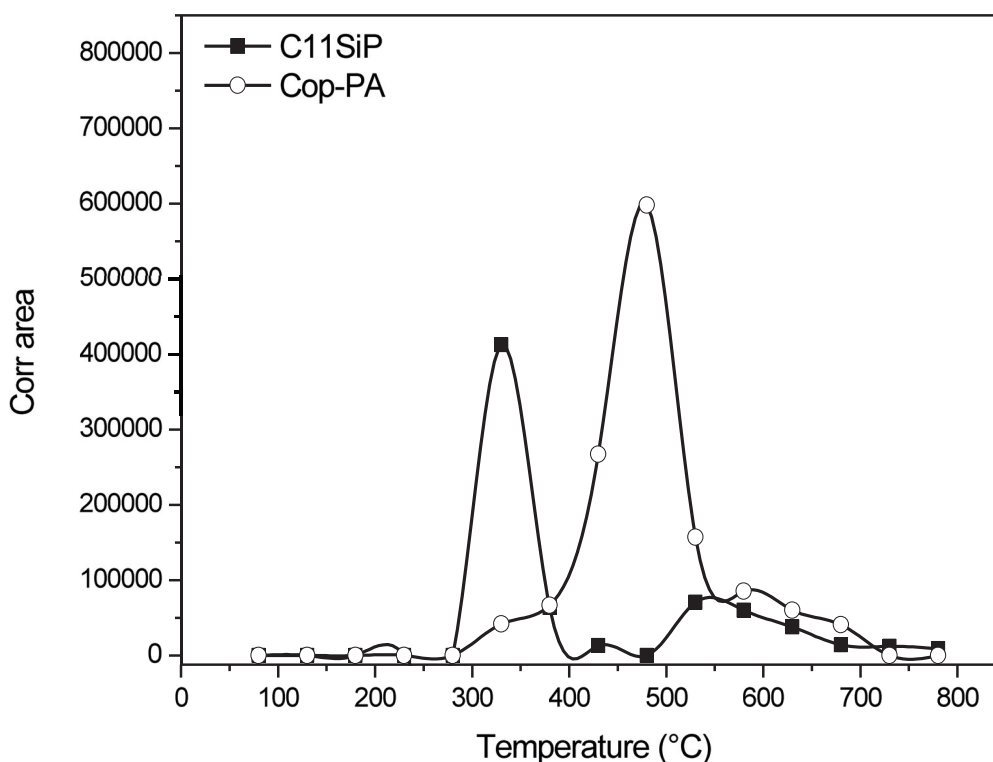


Figure 3. Spectral signature of cyclopentanone under helium for Cop-PA and C11SiP.

- TGA-FTIR results

Products in relation with Cop-PA composition

As discussed in section III.1.1, under inert atmosphere, the Cop-PA displays one mass loss between 350 and 480°C. In this range of temperature, infrared analysis shows the emission of the following gases: carbon dioxide (CO₂), ammonia (NH₃), water vapor, hydrocarbons, as well as various carbonyl compounds. From 440 up to 500°C, a band at 1666 cm⁻¹ assigned to an amide carbonyl is observed. Another carbonyl vibration at 1766 cm⁻¹ related to a cyclic ketone appears between 350 and 465°C. It was attributed to cyclopentanone [19, 30]. Finally, another carbonyl band located at 1702 cm⁻¹ is observed between 395 and 480°C also assigned to an amide carbonyl. Methane (CH₄) was also released around 480°C.

The thermogram recorded for Cop-PA under air showed two mass losses. The first mass loss occurs from 300 to 470°C, followed by the second one from 470 to 700°C. Analysis showed

the emission of the same gases found under inert atmosphere, except for carbon monoxide, isocyanic acid (HNCO), hydrogen cyanide (HCN) and some aliphatic ketones with maximum emission intensity around 440 and 455°C. Aldehydes like acetaldehyde appear between 380 and 470°C. From 490°C, unassigned carbonyl functions were also observed.

Decomposition products of SiP-based composites

Under inert atmosphere, the TGA curve of C13SiP (**Figure 4**) shows four mass losses. The first one about 5.5%wt takes place between room temperature and 270°C, followed by a minor mass loss of 3%wt between 270 and 320°C. A significant weight loss about 46.2%wt occurs in a range of temperature between 320 and 420°C and the latter is of 39.3%wt between 400 and 700°C, with a final residue of 6%wt at 700°C.

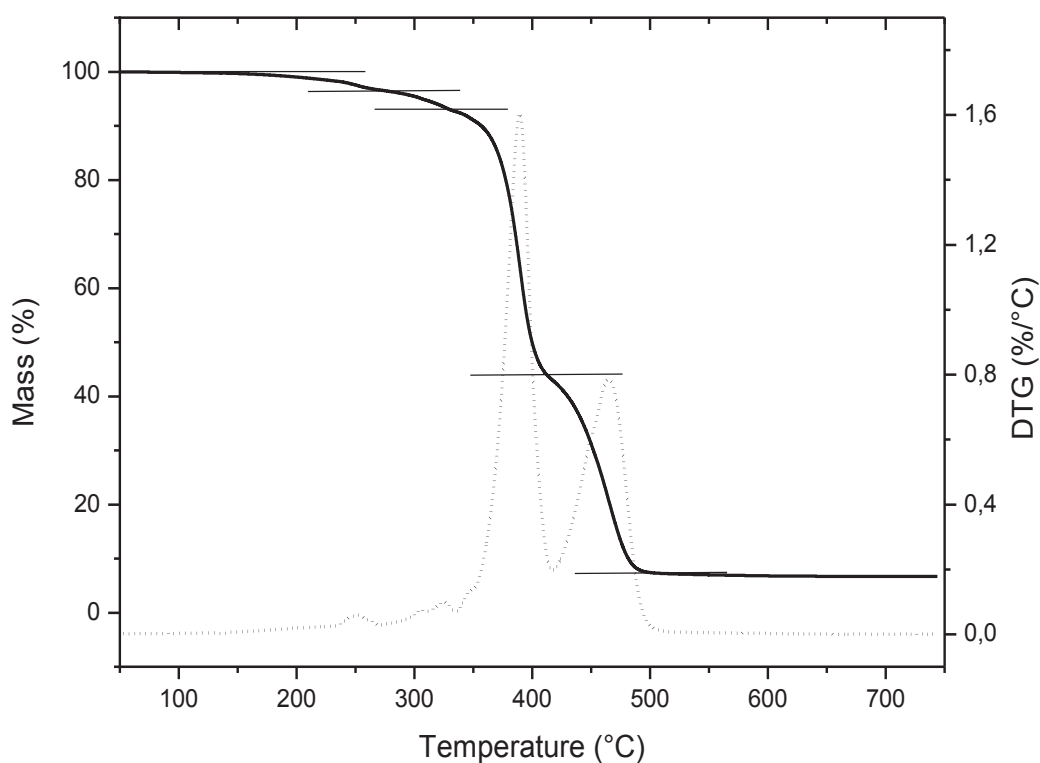


Figure 4. TG and DTG curves of C13SiP under nitrogen (heating rate 5°C/min, flow rate 90 mL/min).

Infrared analysis showed the emission of various volatile products. The evolution profile of each detected gas was plotted as a function of time. This led us to determine the nature of the gases emitted during the various weight losses. Water vapor was found between 115 and 220°C corresponding to the residual water in the sample. Another amount of water was also

detected between 330 and 400°C with maximum emission intensity at 375°C, regarded as a volatile of the polyamide degradation or polycondensation of some silanols. Ethanol was also identified in a range of temperature between 95 and 325°C, with a maximum intensity at 315°C. As we discussed earlier, ethanol trapped on the surface of the sample is released around 100°C. At higher temperatures the amount released is likely due to ethanol trapped in the core of the sample. It is also to be mentioned that ethanol yielded between 280 and 325°C is probably due to a new amount of ethanol produced during further hydrolysis-condensation reaction of unreacted SiP, or further condensation reaction of some silanols with alkoxy silanes groups. Results revealed also the presence of ethylene (C₂H₄) between 270 and 700°C with a maximum intensity around 315°C, its formation will be discussed later. It was also found that the major volatiles were carbon dioxide between 290 and 430°C, and ammonia between 315 and 495°C. The maximum emission intensity for both gases was around 375°C. Furthermore, the analysis showed the presence of methane between 410 and 650°C and also aliphatic hydrocarbons from 325°C till the end of the test. A carbonyl vibration around 1705 cm⁻¹ was observed in a range of temperature between 320 and 460°C, corresponding probably to an amide or an aliphatic ketone. Few vibrations bands between 285 and 315°C may indicate the presence of phosphorous compounds.

The TGA thermogram recorded for C13SiP under air showed five mass losses (**Figure 5**). In similarity to the sample under nitrogen, two mass losses are observed from room temperature to 320°C, followed by two significant weight losses of 40%wt between 315 and 400°C and 33%wt between 400 and 470°C. The final mass loss from 400°C till the end of the test was about 14%wt yielding a final residue of 4.8%wt.

Except for carbon monoxide, isocyanic acid and hydrogen cyanide released in a range of temperature between 375 up to about 650°C with maximum emission intensities around 520°C, the analysis under air revealed the emission of the same gases found under inert atmosphere. Some differences were observed in the maximum emission intensities for some gases; for example, two maxima were detected for water vapor and hydrocarbons around 375 and 515°C. In similarity, carbon dioxide released from 290°C till the end of the test, had two emission maxima at 375 and 515°C. Between 285 and 375°C, a carbonyl vibration at 1759 cm⁻¹ was observed; this band is consistent with cyclic ketone compounds such as cyclopentanone. In comparison with the analysis under inert atmosphere, few bands were detected between 280 and 314°C, indicating the presence of phosphorus compounds.

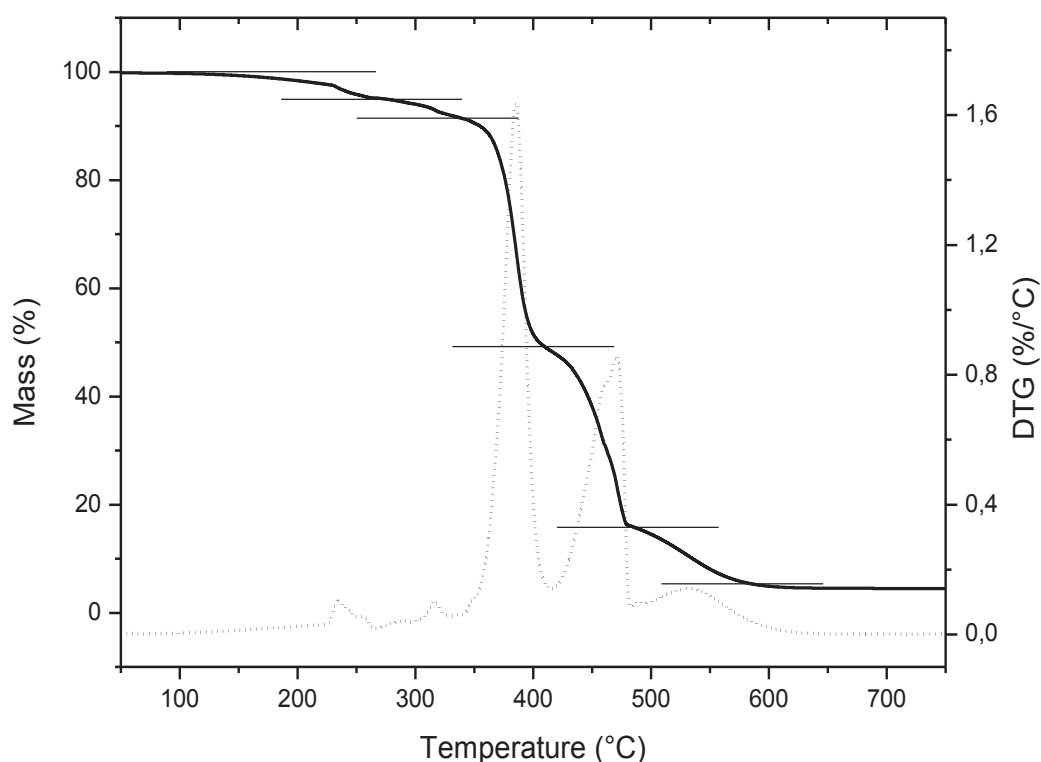


Figure 5. TG and DTG curves of C13SiP under air (heating rate 5°C/min, flow rate 90 mL/min).

IV.2. Fire Behaviour

IV.2.1. Cone Calorimeter data

To complete the thermal properties, the fire behaviour of materials containing SiP was studied using a cone calorimeter with an incident heat flux of 50kW/m². Heat release rate curves as a function of time for all materials are presented in **Figure 6** and main results are summarized in **Table 3**.

Table 3. Combustion parameters from the cone calorimeter .

Sample	TTI (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	EHC (kJ/g)	Residue (wt%)
Cop-PA	77	886	140.1	29.57	0.63
Cop-8SiP	43	540	119.1	26.72	4.29
Cop-11SiP	34	385	111.5	25.80	8.17
Cop-13SiP	30	410	115.8	25.86	7.29

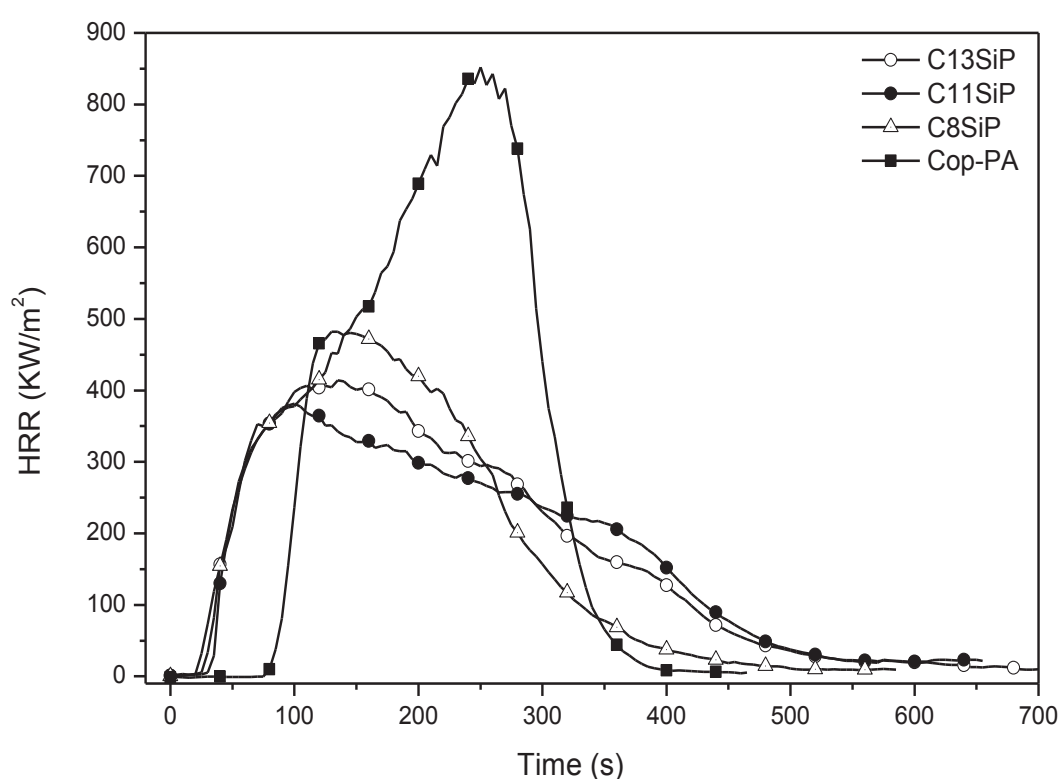


Figure 6. HRR curves for pure Cop-PA and Cop/SiP blends versus time at 50 kW/m²

The ignition of phosphorus containing materials takes place earlier than the neat polymer. In fact, the phosphorus compounds may decompose before the polymer and cause early degradation of the polymer matrix. The release of polyphosphoric acids as degradation products of these compounds promotes the char formation.

It was also noted that the peak of heat release rate (PHRR) decreased for all composites containing SiP. The minimum heat release rate was observed when 11 wt% of SiP was added,

corresponding to 0.91 wt% of silicon and 0.96 wt% of phosphorus. No significant changes comparing to C11SiP were observed while adding 13 wt% of SiP. A decrease in the effective heat of combustion (EHC) was also observed when SiP was incorporated into the Cop-PA.

Finally, the quantity of residue was increased with the addition of SiP, resulting in a decrease of total heat release (THR) values comparing to the neat polymer, due to higher residue yield.

Each of these parameters will be discussed in details later in the following sections.

IV.2.2. Analysis of the gases responsible for the ignition

Cone calorimeter/FTIR

In order to identify the gases responsible for the ignition of the material, the cone calorimeter was coupled to an infrared spectrometer. The test was conducted at lower heat flux (20kW/m^2) in a way to delay the ignition as much as possible and detect almost all of the released gases. The main quantified volatiles for Cop-PA and C11SiP were: nitrogen oxide (NO_x), HCN, NH_3 , H_2O , methane, some hydrocarbons, CO and CO_2 . On the other hand, before the ignition of the C11SiP (around 4min) a significant amount of ethylene (ethene) with the presence of alcohol (ethanol) was observed **Figure 7**. Both gases can promote the ignition, however ethylene is a highly flammable gas with a net heat of combustion of $44,6\text{ kJ/g}$ [32]. The origin of the early emission of ethylene may probably come from the phosphorous compound, or may be obtained by dehydration of ethanol at high temperatures.

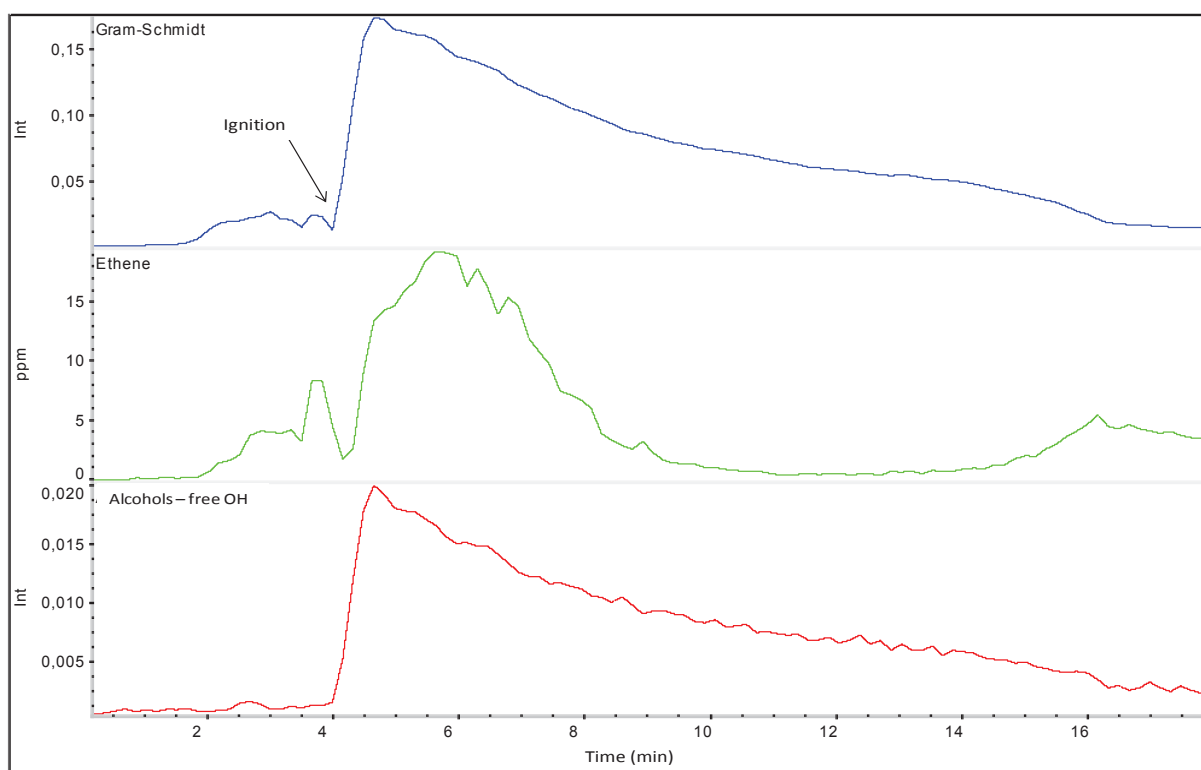


Figure 7. Gram-schmidt and chemigrams of some quantified gases in IR.

In order to monitor this gas emission over the time, the gel of the hydrolyzed-condensed precursor (SiP) was analyzed with the TGA coupled FTIR by comparing it to the C11SiP composite, taking into consideration the release of ethanol, ethylene and any volatile compound detected before the degradation of the matrix. Ethanol was detected between 150 and 290°C with maximum emission intensity around 230°C. Simultaneously, the appearance of bands characteristic of diethylether and ethylene was observed between 215 and 300°C. This proves that the reactions of dehydration and/or condensation of ethanol occur at elevated temperatures and probably phosphorus acts as an acid catalyst. Moreover, ethylene seems to be present in two stages: mainly with maximum emission intensity around 285°C, then between 440 and 495°C. The release of ethylene at very high temperatures (around 400°C) has been described several times in the literature about the decomposition of aluminium diethyl phosphinate (AlPi) [16, 17, 19]. In fact, AlPi decomposes into diethylphosphinic acid that decomposes releasing ethylene at temperatures between 467 and 527°C [16]. As discussed before, the ethylene released before the matrix decomposition can also be due to the phosphorous compound. As a matter of fact, the formation of ethylene around 300°C was described in the literature. The first suggested mechanism is the McLafferty rearrangement [33, 34] **Figure 8.**

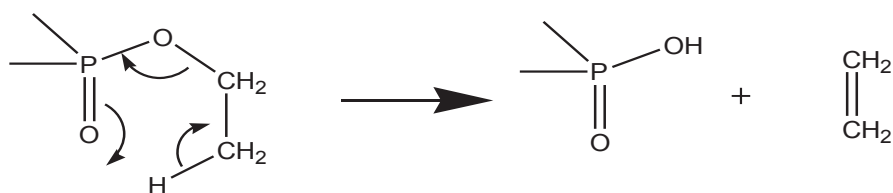


Figure 8. Formation of ethylene by McLafferty rearrangement.

In another work, Gaan and Sun proposed two others mechanisms [35] based on Cope elimination and/or reverse Michael addition. They explained that such reactions could occur in case of phosphonate structure like N-hydroxymethyl-3-dimethylphosphonopropionamid (HDPP) because of the polar nature of P=O bond and availability of β -hydrogen.

On the other hand, FTIR spectra of C11SiP revealed the presence of the following bonds vibrations: P=O, O-C in P-O-C and OH in P-OH with an agreement of about 50% in the library of Nicolet vapor-phase. The phosphorous compound was predicted as an ethylphosphate structure. On the basis of these observations, we proposed a mechanism for the thermal degradation of the organophosphorous alkoxysilane precursor in **Figure 9** similar to Gaan and Sun's work [35]. Under thermal conditions, the polar atom of P=O bond could abstract the β -hydrogen and form a five member cyclic intermediate which could rearrange and form diethylphosphite and vinyltriethoxysilane, this reaction is known as Cope syn elimination. Reverse Michael addition requires acidic conditions that can be initiated by the acidic character of the phosphorus atom of SiP or by the decomposition of SiP precursor into the intermediate diethylphosphite. This product could be easily oxidized into diethylphosphate and could further undergo complex reactions.

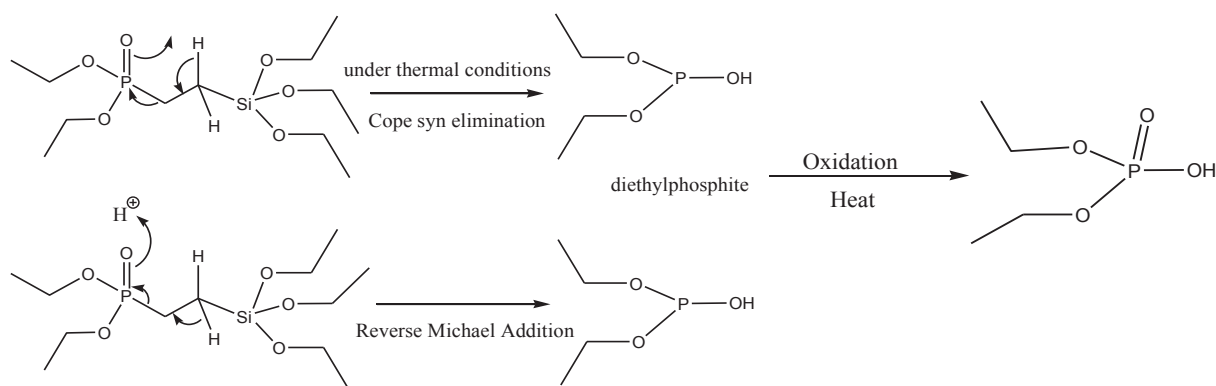


Figure 9. Proposed mechanism of thermal decomposition of SiP precursor.

Fire behaviour: ignition delay

Lyon [36] explains that for a constant ignition temperature, unsteady heat transfer gives the time to ignition (TTI), for a thermally thick sample at a constant external heat flux (\dot{q}_{ext}'').

$$\frac{1}{\sqrt{TTI}} = \frac{\dot{q}_{ext}'' - \dot{q}_{critical}''}{TRP} = \frac{\dot{q}_{ext}'' - \dot{q}_{critical}''}{\left(\sqrt{\frac{\pi k \rho c}{2}} \right) (T_{ign} - T_0)}$$

Equation 1.

In equation 1 TRP is the thermal response parameter, k , c and ρ are respectively the thermal conductivity, the heat capacity and density, T_{ign} and T_0 are respectively the ignition and ambient temperature, $\dot{q}_{critical}''$ is the minimum value of external heat flux causing ignition. The plot of the reciprocal square root of the time to ignition versus the external heat flux has a slope proportional to the reciprocal average value of the thermal response parameter $2^{(\pi k \rho c)^{-1/2}}$. $k \rho c$ is called the thermal inertia. Extrapolation of the line with the x-axis gives the critical heat flux ($\dot{q}_{critical}''$). Considering the measurement uncertainties, **Figure 10** showed a critical heat flux of about 15 kW/m² for Cop-PA and 0.8kW/m² for C11SiP composite.

We can conclude that the composites have an ability to be ignited earlier than the copolymer according to the very low critical values of ignitability.

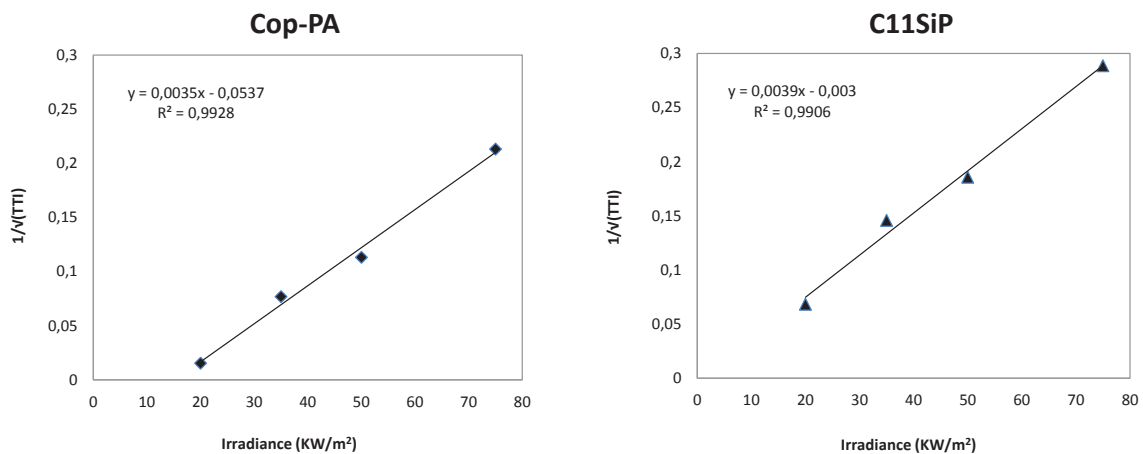


Figure 10. $1/\sqrt{TTI}=f(\text{external heat flux})$ for Cop-PA and C11SiP.

IV.2.3. HRR curves and barrier effect study

Figure 6 also shows that HRR curves are modified from the neat Cop-PA to SiP based composites, indicating that the fire behaviour of the polyamide has been changed. In the case of Cop-PA, HRR increases continuously and the pHRR is reached just before the end of the test when fuel depletion occurs. In the case of SiP containing materials, PHRR is reached just after the ignition and then HRR slowly decreases revealing a controlled release of fuel that could be assigned to the formation of protective residue at the sample surface.

Based on the classification of Schartel and Hull [37], these observations allow us to conclude that the burning behaviour of the copolymer is characteristic of an "intermediate thick non-charring material", while C11SiP and C13SiP are a "thermally thick charring sample" or residue forming material. As the char layer thickens with time, the value of HRR decreases until the extinction of the sample. Residues images are shown in **Figure 11**.

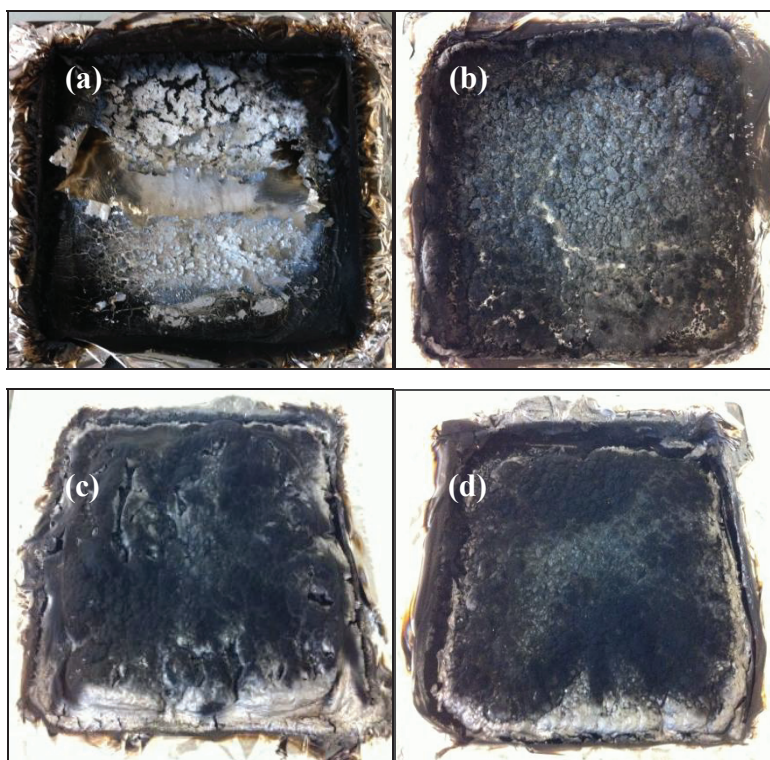


Figure 11. Pictures of the residues obtained in the cone calorimeter of Cop-PA (a), C8SiP (b), C11SiP (c) and C13SiP (d).

According to residues pictures, it was inferred that the Cop-PA (a) forms a few residue after the cone calorimeter test. However, with the incorporation of 8 wt% of SiP (b), the

appearance of a thin charred layer was observed, but not enough cohesive to cover the entire surface of the sample. This is likely due to the very small percentage of phosphorus (0.74 wt% P). By contrast, with the C11SiP and C13SiP residues (c, d), the formation of a compact and well expanded charred layer was highlighted, covering the entire surface of the material and acting as a protective barrier effect. Hence this behaviour is characteristic of charring materials.

In order to show that the charred layer formed on the surface of the material is well compact, a microstructural analysis of C11SiP residue by SEM was conducted.

Residue morphology

The morphology of the residue C11SiP is shown in **Figure 12**. The charred layer presents an expanded and cohesive structure. At larger magnification, the residue consists of small spherical elementary agglomerated particles, thereby forming a dense, homogeneous and cohesive network, hence the cohesion of the barrier layer that we obtained in the cone calorimeter test.

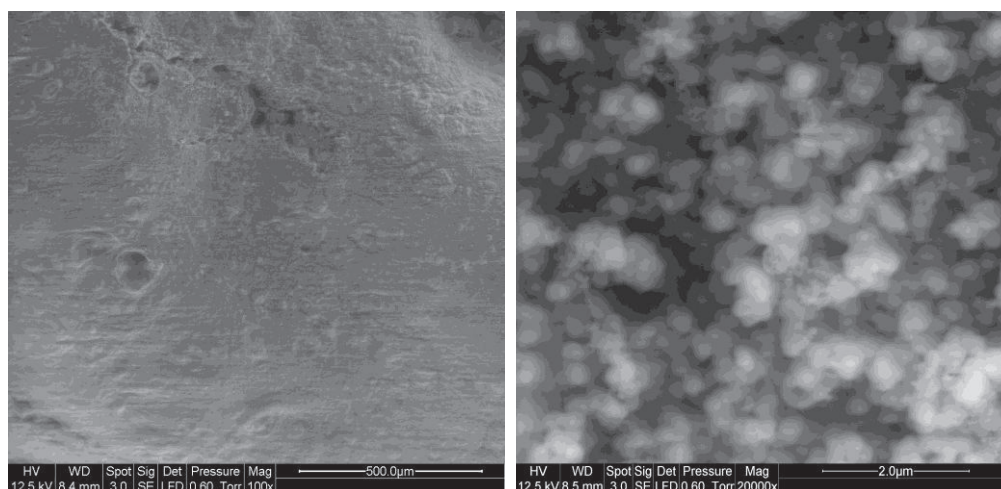


Figure 12. SEM photographs of the residue C11SiP.

IV.2.4. Condensed phase study/barrier effect

The use of temperature measurements within burning polymer sample was investigated by Scharrel et al. [38] to obtain deeper information on the actual pyrolysis conditions and flame retardancy mechanism. On this basis, the temperature profiles of the exposed upper surfaces of specimens were measured during the cone calorimeter test. For this purpose, the distance between the cone heater and the sample was changed from 25 to 60 mm to allow a correct

measurement with the same external heat flux of 50 kW/m². An infrared camera (Optris) was placed in an inclined position above the specimen in order to record the temperatures field of the upper surface of the sample. The inclination of the infrared camera was of few degrees relative to the perpendicular position, which limits the error on measurements. The infrared camera is calibrated to measure temperatures in the range 125-900°C.

The external heat flux (\dot{q}_{ex}) heats the sample so that the surface temperature increases with time, hence the heat flux reradiated from the surface (\dot{q}_{rerad}) increases and the heat flux remaining to heat the sample decreases with time. The reradiation of a hot surface is given in the following **Equation 2**:

$$\dot{q}_{rerad}'' = \sigma \varepsilon T_s^4$$

Equation 2.

σ = Stefan-Boltzmann constant (W/m².K), ε = emissivity, T_s = surface temperature (K).

The pyrolysis behaviour of solid materials can be divided into two types: non-charring and charring. For non-charring materials the surface temperature is supposed to be close to the pyrolysis temperature as a pyrolysis zone moves through the sample. Charring and residue-forming materials exhibit developing rather than quasi-stationary conditions, such as developing temperatures gradients in the condensed phase [38, 39]. **Figure 13** shows the temperature profiles as a function of time during the burning of the copolymer and the composite C11SiP respectively. A much more fast heating is observed for SiP composite beyond 300°C with a lower ignition temperature around 385°C against 496°C for Cop-PA. The faster heating before ignition is probably due to the decomposition of the SiP which could be exothermic or to the release of some oxidized volatiles. For Cop-PA, the temperature after ignition stabilizes around 595-600°C and increases at the very end (610°C) leading to a little black residue of nylon. On the contrary, for the SiP blend, the formed residue is inert and can be heated at much higher temperatures (around 750-770°C).

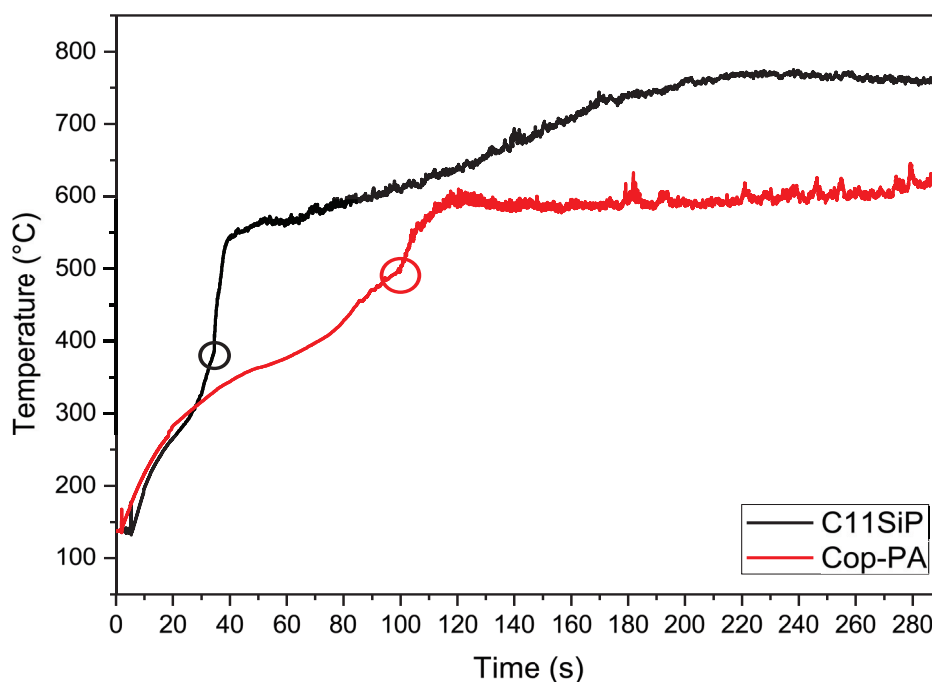


Figure 13. Temperature profiles of the exposed upper surface for Cop-PA and C11SiP.

Using the measured temperatures of 770°C for C11SiP and 600°C as surface temperatures for Cop-PA, the reradiation from the hot surface of C11SiP is increased by a factor of around 2. Considering the same value of $\varepsilon = 0.9$ for the Cop-PA and C11SiP, the heat reradiated for Cop-PA is around 29-30 versus 60 kW/m² for C11SiP. A higher fraction of the absorbed heat can then be re-radiated from the sample; this mechanism is well known as shielding effect.

IV.3. Effective heat of combustion and combustion efficiency

Elemental analyses of C11SiP residue obtained from the cone calorimeter test are shown in **Table 4**. As the results show, for similar introduced quantities of silicon and phosphorus (ratio P/Si=1,05), Si content is three times higher than P content in the residue (ratio= 0,37). This leads us to conclude that phosphorus in SiP is partially evolved as decomposition gases during combustion with a possible flame retardant action in the vapour phase. Moreover it can be concluded that SiP produces a double effect in the condensed phase: on one side phosphorus promotes charring and on the other side silicon participates to the formation of a stable and cohesive residue.

Table 4. Data from elemental analysis for samples before and after cone calorimeter test.

Sample	P/Si sample	P/Si residue	Calculated % of C ^(a)	Calculated % of Si ^(a)	Calculated % of P ^(a)	Residue (wt%)
C11SiP	1,05	0,37	2,34	1,61	0,60	8,39

(a) Elemental %wt based on the weight of the residue in the cone calorimeter test.

With the aim to determine the action of SiP in the vapour phase, effective heat of combustion (EHC) has been calculated. The release of phosphorous species may affect EHC by two ways: (i) it could reduce the combustion efficiency (χ) due to flame inhibition effect, (ii) their complete combustion may release less heat than that of polymer degradation products [40].

In order to understand if the phosphorous compounds released into the gas phase have an influence as flame inhibitor, the combustion efficiency (χ) was calculated from the equation below **Equation 3**:

$$\chi = \frac{EHC_{CC}}{EHC_{PCFC}} = \frac{EHC_{CC}}{THR_{PCFC} / ML_{TGA}}$$

Equation 3.

Where EHC_{CC} = effective heat of combustion from the cone calorimeter, EHC_{PCFC} = effective heat of combustion calculated from THR_{PCFC} = total heat release from the pyrolysis combustion flow calorimeter, and ML_{TGA} = mass loss from the TGA under He.

From the results shown in **Table 5**, the combustion efficiency value in the cone calorimeter is close to 1, which means that the combustion is almost complete. This proves that the decrease in EHC values is due to the lower heat released by phosphorus gases combustion. On the whole, the presence of SiP does not strongly affect the gas phase during combustion.

Table 5. Combustion efficiency data.

Sample	THR _{PCFC} (kJ/g)	ML _{TGA}	EHC _{PCFC} (kJ/g)	EHC _{CC} (MJ/kg)	χ
Cop-PA	26,9	0,98	27,48	29,28	1,06
C11SiP	25	0,93	26,79	25,86	0,96

IV.4. Total heat release

Table 3 outlines that THR values for SiP based composites are lower than that of pure Cop-PA of about 13 to 19%. **Figure 14** shows also that THR values decreases with the percentage of phosphorus in the composite.

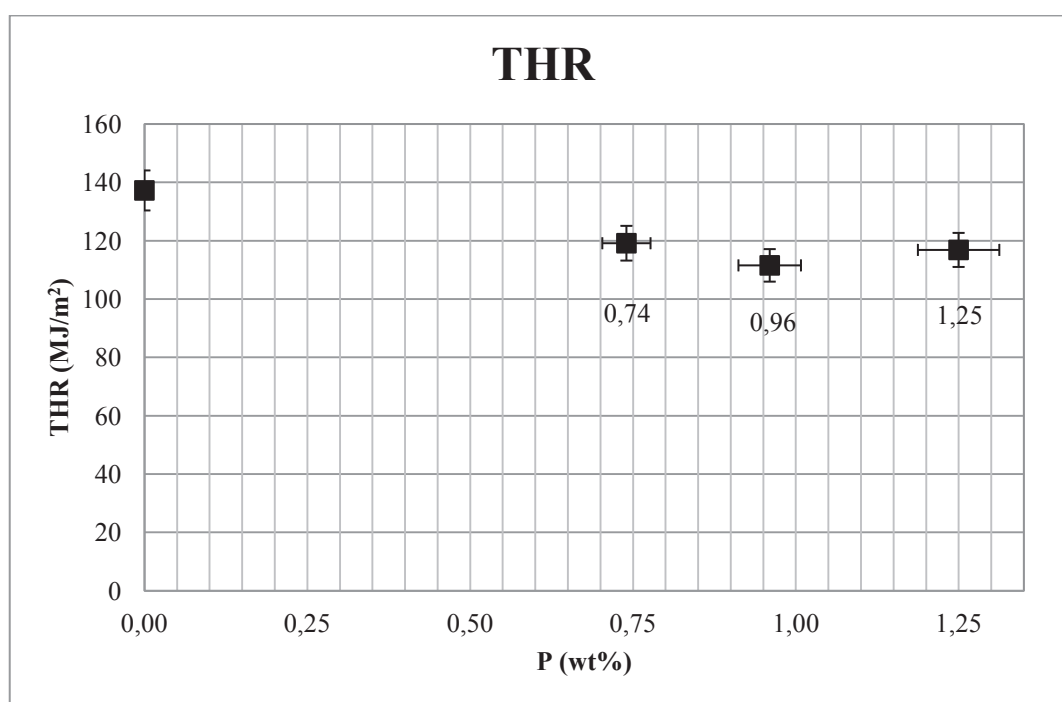


Figure 14. THR versus phosphorus content for SiP based composites.

Considering the measurement uncertainties, no significant influence was observed between 0.96 and 1.25 %wt of P in C11SiP and C13SiP respectively. Finally, according to EHC values and χ calculation, this decrease in THR values is due to the higher amount of residues in SiP based materials and to the decrease in EHC values.

V. Conclusion

The presence of the organophosphorous silica filler (SiP) generated *in situ* the molten copolymer through hydrolysis-condensation reaction results in a decrease of the decomposition temperature (60°C for C11SiP lower than the neat Cop-PA). This effect is attributed to the release of ethanol and ethylene and also to the decomposition of phosphorus compounds to phosphoric acid which catalyzes the decomposition of the polymer. DTG curves showed also that the degradation of the SiP based composites takes place in two steps. Major degradation products under air and helium were identified, thus showing that the addition of the SiP does not disturb the mechanism of degradation pathway of the copolymer.

The fire properties measured with a cone calorimeter showed a faster ignition of the SiP based composite. This is due to the presence of ethanol and ethylene before ignition, these gases can cause ignition. Ethylene is a highly flammable gas, its emission was monitored. Hence, we have shown that the release of this gas is due on one hand to the dehydration of ethanol at high temperatures and on the other hand to a rearrangement of the phosphorus compound. The results of fire tests also showed a reduction of about 57% of the peak HRR with the addition of only 0.91 wt% of Si and 0.96 wt% of P. Moreover we observed that the phosphorus compounds upon degradation, release polyphosphoric acids that promote charring of the material. Therefore, HRR curves were modified for all materials, evidencing that the burning behaviour of the polyamide has been changed. These observations allowed us to conclude that the copolymer is characteristic of an "intermediate thick non charring material" while the mixtures C11SiP and C13SiP are characteristic of "Thermally thick charring materials." Finally, the elemental analysis of the residue, the combustion efficiency and the measured temperatures of the exposed upper surface during the cone calorimeter test allowed us to deduce that on one side phosphorus promotes carbonization, and on the other side silicon improves stability, both act in the condensed phase according to a mechanism called "heat shielding effect".

Our next purpose will be to study a new type of Si-P systems, by substituting the structure of the phosphorus group of SiP in order to overcome the only problem, which is the early ignition of the SiP based composites.

VI. Compléments d'études

VI.1. Mise en oeuvre par extrusion réactive

VI.1.1. Paramètres expérimentaux de l'extrudeuse.

Nous avons tout d'abord réglé les conditions d'extrusion pour le polyamide seul afin d'obtenir un polymère extrudé non dégradé. La température parmi les éléments chauffants a été fixée à 245°C et 250°C au niveau de la filière. À ces températures et avec une vitesse de rotation des vis de 150 tr/min nous n'avons pas observé visuellement une dégradation du polymère, les joncs en sortie de filière étaient blancs.

Dans un second temps, l'essai est reproduit avec l'injection de précurseur SiP en conservant les mêmes paramètres d'extrusion. Les joncs étaient beige-clair en sortie de l'extrudeuse. Nous avons également observé un fort dégagement gazeux au niveau de la filière, probablement associé à l'alcool formé durant les réactions d'hydrolyse-condensation.

VI.1.2. Calculs de la concentration des précurseurs

Afin de vérifier la quantité réellement introduite de précurseurs dans la matrice, des analyses élémentaires ont été réalisées sur les échantillons en sortie de l'extrudeuse. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 8. Résultats des analyses élémentaires des nanocomposites synthétisés *in situ*.

Echantillon	% attendu en Si (%massique)	% attendu en P (%massique)	% mesuré en Si (%massique)	% mesuré en p (%massique)	%massique réel des mélanges
Cop-PA	0	0	0	0	Cop-PA
C10SiP	0,85	0,95	0,72	0,74	C8SiP
C15SiP	1,28	1,42	0,91	0,96	C11SiP
C20SiP	1,71	1,89	1,14	1,25	C13SiP

Les résultats montrent que la quantité introduite du SiP n'est pas totalement incorporée dans le polymère. La différence peut provenir soit d'une perte par évaporation du SiP lors de la

mise en œuvre du PA66 (250°C), soit d'un manque de miscibilité du SiP avec le motif du PA66.

Pour vérifier ces hypothèses, les paramètres de solubilité du précurseur alcoxysilane ont été calculés par la méthode HSP Y-MB avec le logiciel « Hansen Solubility Parameters in practice » à température ambiante. Le paramètre de solubilité totale (δ_{tot}) est calculé d'après l'équation suivante :

$$\delta_{tot}^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

Équation 2.

Avec δ_D^2 = contribution des forces de dispersion de London (entre molécules), δ_P^2 = contribution des forces de polarité de Keesom (entre dipôles permanents) et δ_H^2 = contribution des forces de liaisons hydrogène.

A titre comparatif, nous avons calculé les paramètres de solubilité du SiP non hydrolysé (T^{00}), hydrolysé (T^{02}) et condensé ($T^{11}T^{12}$), ainsi que le motif de la chaîne PA66 (tableau ci-dessous).

Tableau 9. Paramètres de solubilité du PA66 et du précurseur SiP hydrolysé et/ou condensé.

Composé	Motif PA66	SiP (T^{00})	SiP (T^{02})	SiP ($T^{11}T^{12}$)
δ (MPa) ^{1/2}	30,8	18,2	29,8	36,2

En comparant les paramètres de solubilité du précurseur avec le motif amide du PA66, il semble que les espèces provenant des réactions d'hydrolyse-condensation du SiP ont une affinité pour le copolymère de PA. Ainsi les différences entre le taux théoriquement et réellement injecté sont plus vraisemblablement dues à une évaporation d'une certaine quantité de SiP lors de l'injection ou lors du simple contact avec les éléments du fourreau. Pour le mélange contenant 13%_m de SiP, on a peut-être aussi une « saturation » en SiP dans le Cop-PA.

VI.2. Stabilité du PA66/PA6

Les réactions d'hydrolyse-condensation d'un alcoxysilane *in situ* conduisent à la formation d'éthanol dans le copolymère fondu. La présence d'éthanol ainsi que les conditions de mise en œuvre par extrusion telles les hautes températures et les contraintes de cisaillement rendent indispensable l'étude de la stabilité de la matrice polymère.

VI.2.1. Viscosimétrie en solution

Les caractéristiques moléculaires du Cop-PA ainsi que du composite C11SiP ont été mesurées par viscosimétrie en solution (tableau ci-dessous). Comme nous l'avons déjà mentionné dans la publication en début de ce chapitre, nous constatons que l'extrusion et l'introduction de précurseurs alcoxysilanes au cours du procédé de mise en œuvre ne modifient pas d'une manière significative les caractéristiques moléculaires du copolymère de PA66.

Tableau 10. Masse molaire viscosimétrique des mélanges préparés.

Echantillon	Cop-PA granulés	Cop-PA extrudé	C11SiP
Mv (g/mol)	26459	26453	33262

VI.2.2. Rhéologie dynamique

Afin de compléter les résultats de la viscosimétrie en solution, le comportement rhéologique de nos formulations a été également étudié. Les matériaux sont soumis à un balayage en fréquence entre 10^{-2} et 10^2 rad/s sous un isotherme de 260°C et une déformation de 30%.

La figure ci-dessous présente les rhéogrammes obtenus pour la matrice pure ainsi que pour la formulation C11SiP.

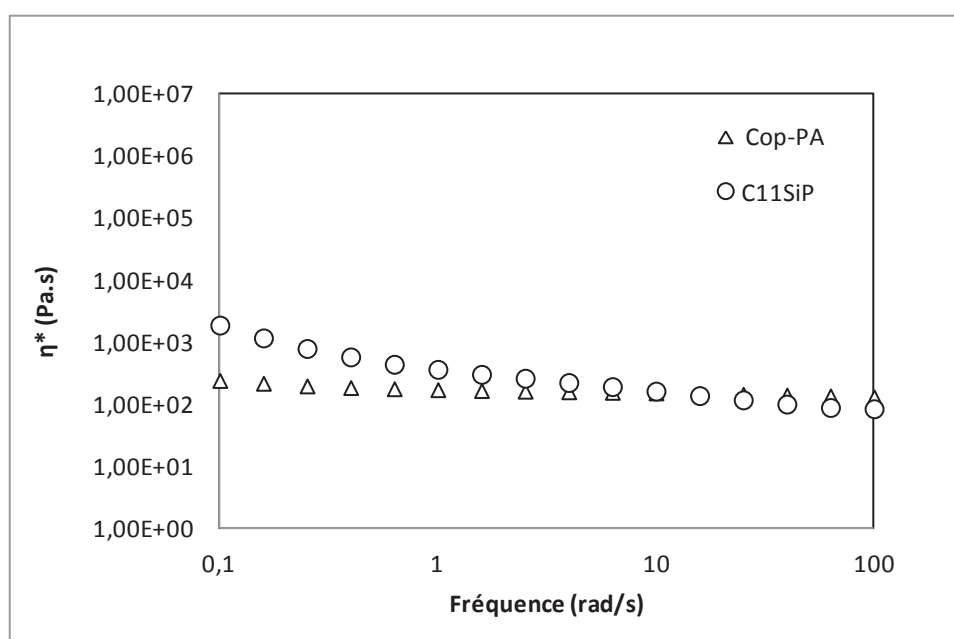


Figure 22. Evolution de la viscosité des matériaux préparés *in situ*.

La courbe de viscosité (η^*) du copolymère présente un plateau aux basses fréquences, ceci est moins marqué avec les formulations à base de SiP. Ces mélanges chargés présentent une viscosité plus faible que le copolymère entre 10 et 100 rad/s et une viscosité plus élevée aux basses fréquences. Cependant, ces variations ne sont pas significatives pour correspondre à une réticulation du matériau.

VI.3. Détermination du taux d'avancement des réactions d'hydrolyse-condensation

Des expériences en RMN du silicium ont été effectuées afin de déterminer qualitativement le taux d'avancement des réactions d'hydrolyse-condensation après mise en œuvre. L'utilisation dans un second temps de la RMN du phosphore a été réalisée dans le but de déterminer si la fonction phosphonate reste stable dans les nanocomposites avec la charge synthétisée *in situ*. Ces expériences de RMN solide ont été réalisées au Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2) à CPE Lyon.

VI.3.1. Taux de condensation obtenu par RMN du solide du silicium

La **Figure 23** présente le spectre RMN CPMAS ^{29}Si obtenu pour l'échantillon C11SiP. La comparaison des valeurs des intégrales permettent d'approcher le taux d'avancement des

réactions mises en jeu. Nous rappelons que dans ce mélange, nous avons réellement mesuré 0,91%massique de silicium.

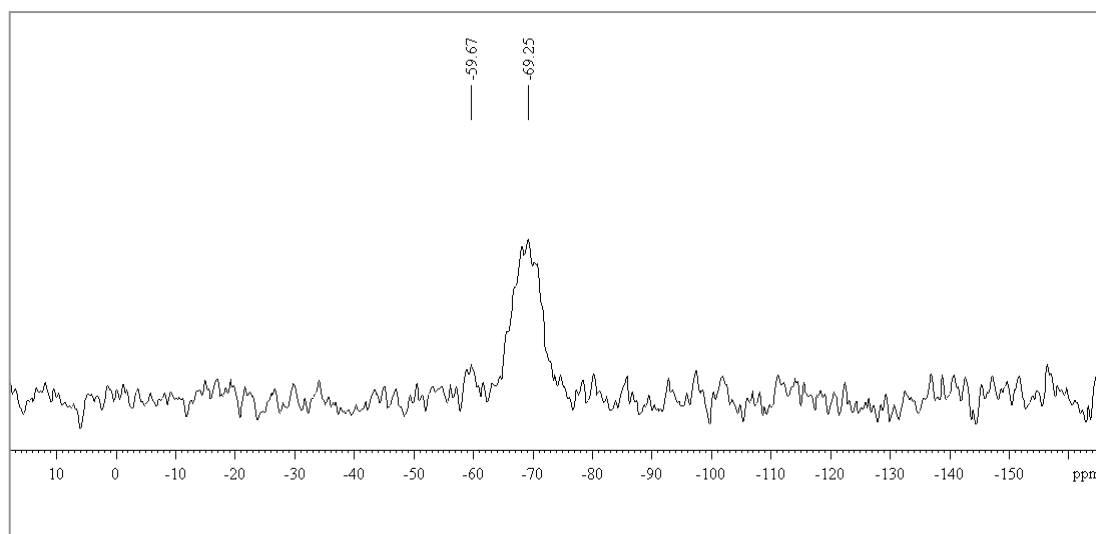


Figure 23. Spectres RMN CP-MAS ^{29}Si du C11SiP.

Sur le spectre de la figure ci-dessus, nous observons l'apparition de deux signaux vers -60 et -69 ppm. Ces déplacements chimiques sont attribués aux espèces condensées T^2 et T^3 du SiP respectivement. D'une manière qualitative, les intégrales mesurées de ces signaux, montrent que les espèces T^3 représentent environ 80% de la totalité des espèces condensées du SiP. Ceci prouve que la synthèse *in situ* de la charge silico-phosphorée a eu lieu durant le procédé d'extrusion conduisant à la formation d'espèces très condensées.

VI.3.2. Stabilité de la liaison phosphonate à des hautes températures

Afin de vérifier la stabilité de la fonction phosphonate après mise en œuvre par extrusion réactive, des expériences en RMN du solide CP-MAS du ^{31}P sont réalisées avec le mélange C11SiP (**Figure 24**).

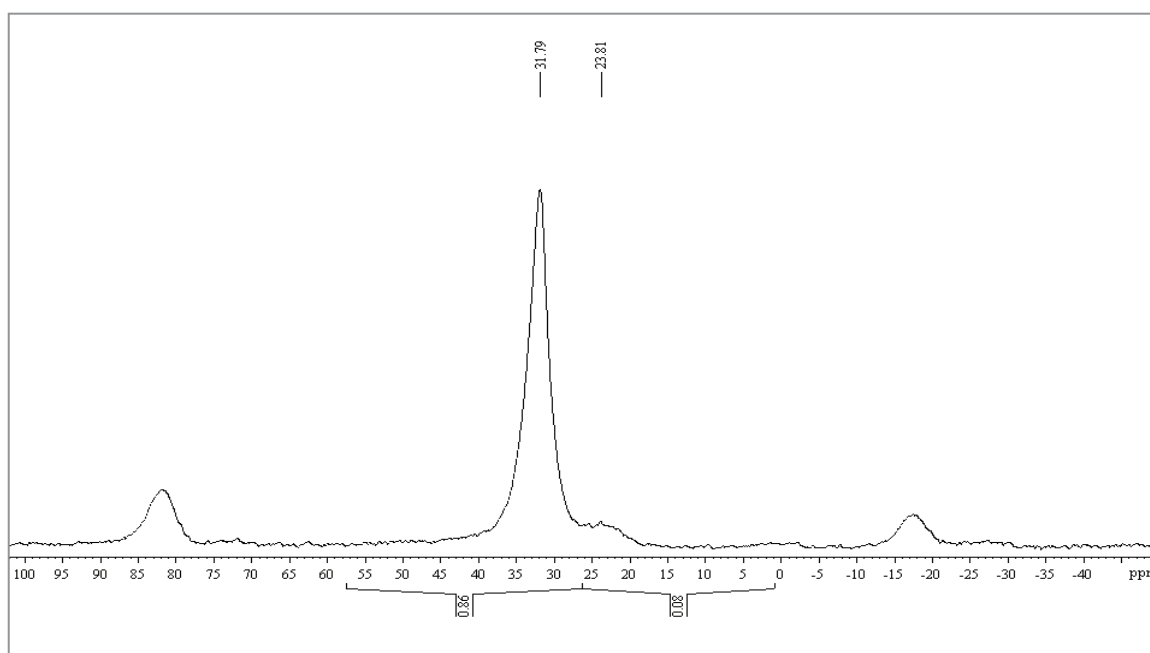


Figure 24. Spectres RMN CP-MAS ^{31}P du C11SiP (* bandes de rotation).

Deux signaux ont été identifiés sur le spectre de la figure ci-dessus. Le premier déplacement chimique vers 31,8 ppm correspond à la résonance de la fonction phosphonate du SiP. Le pic à 23,8 ppm est attribué à la fonction phosphonate ayant réagi [41]. Les intégrales mesurées sur ces deux signaux nous montrent qu'environ 10% des fonctions phosphonates réagissent pour former des groupements P-OH ou P-O-P et le reste des fonctions (environ 90%) ne réagissent pas dans nos conditions de mise en œuvre.

VI.4. Étude morphologique

Les analyses morphologiques des nanocomposites ont été réalisées au Centre Technologique des Microstructures à l'Université de Lyon 1 avec un appareil Hitachi S800 et une tension d'accélération de 15KV. La figure ci-dessous représente les clichés obtenus pour le composite C11SiP.

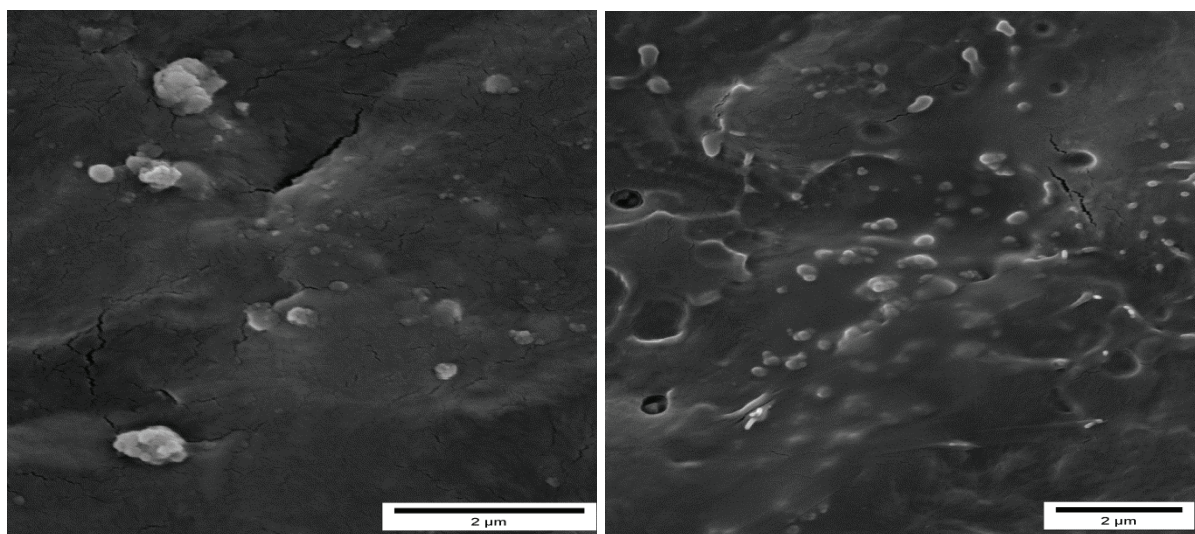


Figure 25. Clichés MEB du nanocomposite C11SiP.

Nous constatons que la dispersion de particules inorganiques n'est pas tellement homogène au sein du Copolymère de PA66. Nous retrouvons des zones plus ou moins concentrées ainsi que de gros amas de particules agglomérées avec une large distribution de taille des particules allant de 100 à 800 nm. Ce système a également été observé en microscopie électronique en transmission couplée à la diffraction des rayons X pour déterminer la nature des objets observés. Les clichés du copolymère de polyamide non chargé ainsi que le composite C11SiP sont présentés sur la figure ci-dessous.

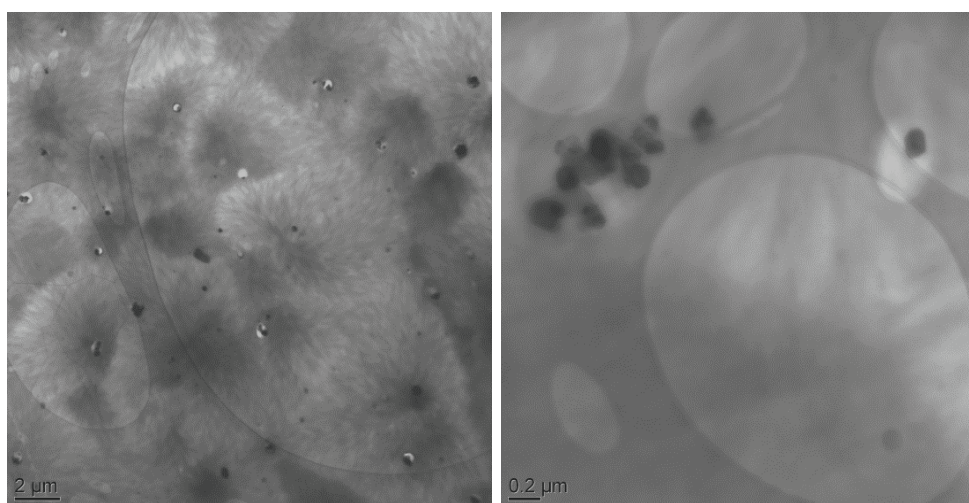


Figure 26. Clichés MET du composite C11SiP.

Sur ces clichés nous observons de petites taches noires attribuées au dioxyde de titane (TiO_2) présent dans la matrice. Cependant, la présence de ces taches rend l'observation des particules inorganiques plus difficile. Les particules de la silice phosphorée dans le composite sont

présentées sous forme d'un agrégat de taches un peu plus claires que celles du TiO_2 . Ceci est confirmé par l'analyse de diffraction des rayons X, qui nous permet, tout en pointant le faisceau sur une tache, d'obtenir le diagramme EDX correspondant.

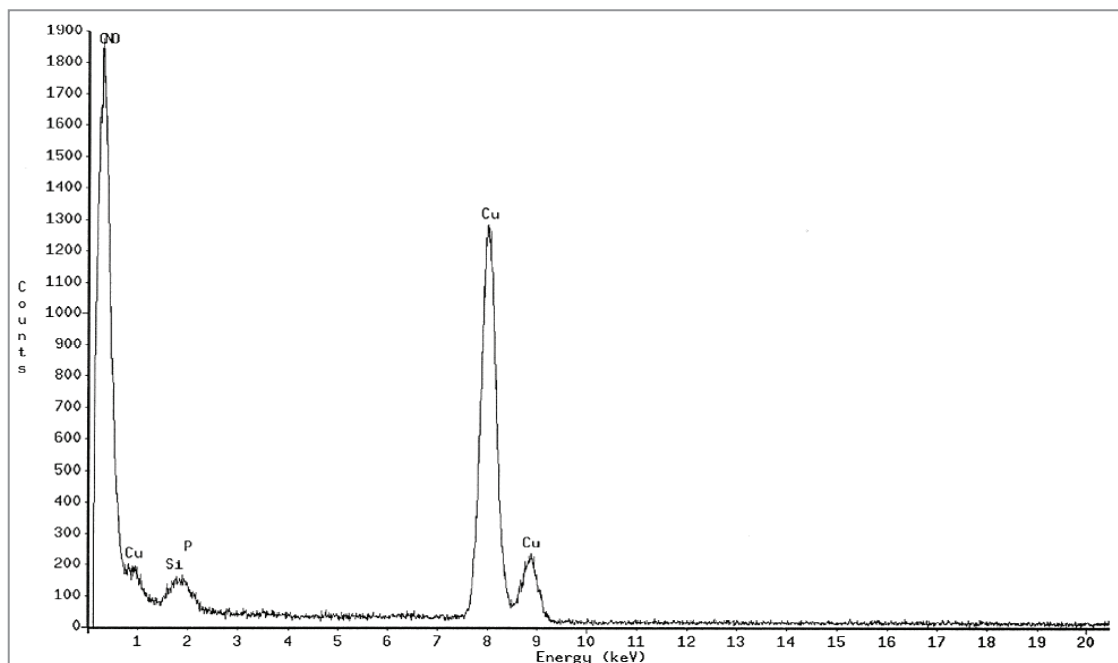


Figure 27. Diagramme EDX obtenu sur une particule de l'échantillon C11SiP (tache claire).

Ce diagramme nous montre la présence des éléments silicium et phosphore ce qui justifie nos observations. Cependant, les pics des atomes de cuivre sont dus à la grille d'observation. Nous observons également une quantité importante de carbone, ceci s'explique par le fait que le faisceau pointé sur une particule de SiP englobe aussi une partie de la matrice.

En conclusion, ces analyses d'observations en MET couplée avec l'EDX nous permettent d'affirmer que la synthèse *in situ* de la silice phosphorée au sein de l'extrudeuse a conduit à la génération de particules sphériques de silice phosphorée. Ces particules sont relativement bien dispersées avec une distribution de taille allant de 100 à 800 nm.

VII. Conclusions sur la partie compléments d'études et la publication

L'analyse élémentaire des joncs en sortie de la filière d'extrusion a montré que l'injection du SiP dans la matrice copolymère PA66/PA6 au cours du procédé d'extrusion a été effectuée avec succès. Cependant une partie du SiP a été évaporée lors de l'extrusion à cause des températures très élevées de mise en œuvre. Ensuite les mesures viscosimétriques et rhéologiques ont montré que l'incorporation du SiP ne modifie pas d'une manière significative les caractéristiques moléculaires du Cop-PA.

Les mesures RMN du solide du ^{29}Si ont montré que la synthèse *in situ* de la silice phosphorée dans la matrice fondue a eu lieu avec un taux élevé en espèces condensées. Les mesures du solide du ^{31}P ont également montré que 90% des fonctions phosphonate sont conservées lors des conditions de mise en œuvre.

L'étude de la morphologie de la phase inorganique générée *in situ* a montré des zones plus ou moins concentrées avec une distribution de taille de particules sphériques allant de 100 à 800nm.

Concernant les propriétés thermiques, nous avons observé dans la publication que l'ajout de la charge silicophosphorée a pour conséquence l'accélération de la décomposition du Cop-PA avec une température de début de dégradation environ 60°C (C11SiP) plus basse que celle du copolymère pur. Cet effet est attribué dans la littérature à la décomposition des produits phosphorés en acide phosphorique qui catalysent la décomposition du polymère. Les courbes DTG ont également montré que la dégradation des composites Cop-PA +SiP a lieu en deux étapes. Les produits principaux de dégradation sous air et sous hélium ont été également identifiés, montrant ainsi que l'ajout du SiP ne perturbe pas le mécanisme de dégradation du copolymère. Enfin, l'ajout de cette charge silico-phosphorée à l'échelle nanométrique conduit à la formation d'un résidu charbonné important (6,1% pour le C13SiP sous He).

En ce qui concerne les propriétés de réaction au feu, les résultats des tests au cône calorimètre ont montré une inflammation plus rapide des formulations à base de SiP. Ceci est dû à la libération de l'éthanol et de l'éthène avant l'ignition, ces deux gaz peuvent provoquer

l'inflammation, cependant l'éthène étant un gaz hautement inflammable, son émission a été suivie. Ainsi nous avons montré que le dégagement de ce gaz est dû d'un côté à des réactions de déshydratation de l'éthanol à des hautes températures et d'un autre côté à un réarrangement du composé phosphoré. Les résultats des tests au feu ont également montré une réduction d'environ 57% du pic HRR avec l'ajout de 0,91% massique de Si et 0,96% massique de P.

Nous avons également observé que les composés phosphorés, en se dégradant, libèrent des acides polyphosphoriques qui favorisent le charbonnement du matériau. Ceci est bien mis en évidence avec les formulations à base de SiP vu le taux du résidu obtenu ainsi que sa forme, ce qui n'est pas le cas avec le copolymère de polyamide qui brûle entièrement sans produire de charbonnement.

L'allure des courbes de débit calorifique est différente pour tous les matériaux, ce qui justifie que le comportement au feu du polyamide a été modifié. Ces observations nous ont permis de constater que le comportement du copolymère est caractéristique d'un matériau qui dit « intermediate thick non charring material » alors que celui des mélanges C11SiP et C13SiP est caractéristique des matériaux capables de charbonner dits « thermally thick charring materials ».

Enfin, l'analyse élémentaire du résidu C11SiP, le calcul de l'efficacité de combustion ainsi que les mesures des températures de surface lors du test au cône nous ont permis de déduire que le phosphore du SiP favorise d'un côté le charbonnement et le silicium de l'autre côté améliore la stabilité du résidu, tous les deux agissent dans la phase condensée selon un mécanisme dit « heat shielding effect ».

VIII. Références bibliographiques

- [1] Lomakin SM, Zaikov GE, Artsis MI. Advances in nylon 6,6 flame retardancy. *International Journal of Polymeric Materials*. 1996;32:173-202.
- [2] van der Veen I, de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere*. 2012;88:1119-53.
- [3] Levchik SV, Weil ED. Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons. *Polymer International*. 2000;49:1033-73.
- [4] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2009;63:100-25.
- [5] Hastie JW, McBee CL. Mechanistic studies of triphenylphosphine oxide-poly(ethyleneterephthalate) and related flame retardant systems. 1975.
- [6] Braun U, Balabanovich AI, Scharrel B, Knoll U, Artner J, Ciesielski M, et al. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites. *Polymer*. 2006;47:8495-508.
- [7] Braun U, Scharrel B. Flame retardant mechanisms of red phosphorus and magnesium hydroxide in high impact polystyrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2004;205:2185-96.
- [8] Lewin M, Weil ED. 2 - Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers. In: Horrocks AR, Price D, editors. *Fire Retardant Materials*: Woodhead Publishing; 2001. p. 31-68.
- [9] Davis J. The technology of halogen-free flame retardant additives for polymeric systems. *Engineering Plastics*. 1996;9:403-19.
- [10] Scharrel B, Kunze R, Neubert D. Red phosphorus-control led decomposition for fire retardant PA 66. *J Appl Polym Sci*. 2002;83:2060-71.
- [11] Levchik SV, Costa L, Camino G. Effect of the Fire-Retardant Ammonium Polyphosphate on the Thermal-Decomposition of Aliphatic Polyamides .3. Polyamides 6.6 and 6.10. *Polymer Degradation and Stability*. 1994;43:43-54.

- [12] Levchik SV, Costa L, Camino G. Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides: Part II—polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*. 1992;36:229-37.
- [13] Fu XM, Liu Y, Wang Q, Zhang ZJ, Wang ZY, Zhang JZ. Novel Synthesis Method for Melamine Polyphosphate and Its Flame Retardancy on Glass Fiber Reinforced Polyamide 66. *Polym-Plast Technol Eng*. 2011;50:1527-32.
- [14] Jahromi S, Gabrielse W, Braam A. Effect of melamine polyphosphate on thermal degradation of polyamides: a combined X-ray diffraction and solid-state NMR study. *Polymer*. 2003;44:25-37.
- [15] Seefeldt H, Duemichen E, Braun U. Flame retardancy of glass fiber reinforced high temperature polyamide by use of aluminum diethylphosphinate: thermal and thermo-oxidative effects. *Polymer International*. 2013;62:1608-16.
- [16] Braun U, Bahr H, Scharrel B. Fire retardancy effect of aluminium phosphinate and melamine polyphosphate in glass fibre reinforced polyamide 6. *e-Polymers*. 2010.
- [17] Braun U, Scharrel B. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine cyanurate in glass-fibre-reinforced poly(1,4-butylene terephthalate). *Macromol Mater Eng*. 2008;293:206-17.
- [18] Braun U, Bahr H, Sturm H, Scharrel B. Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly(1,4-butylene terephthalate): the influence of metal cation. *Polym Adv Technol*. 2008;19:680-92.
- [19] Braun U, Scharrel B, Fichera MA, Jager C. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6. *Polymer Degradation and Stability*. 2007;92:1528-45.
- [20] Naik AD, Fontaine G, Samyn F, Delva X, Bourgeois Y, Bourbigot S. Melamine integrated metal phosphates as non-halogenated flame retardants: Synergism with aluminium phosphinate for flame retardancy in glass fiber reinforced polyamide 66. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98:2653-62.

- [21] Bahloul W, Melis F, Bounor-Legare V, Cassagnau P. Structural characterisation and antibacterial activity of PP/TiO₂ nanocomposites prepared by an in situ sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;134:399-406.
- [22] Bahloul W, Oddes O, Bounor-Legare V, Melis F, Cassagnau P, Vergnes B. Reactive Extrusion Processing of Polypropylene/TiO₂ Nanocomposites by In Situ Synthesis of the Nanofillers: Experiments and Modeling. *Aiche Journal*. 2011;57:2174-84.
- [23] Van Nieuwenhuysse P, Bounor-Legare V, Boisson F, Cassagnau P, Michel A. Hydrolysis-condensation reactions of diethylphosphato-ethyltriethoxysilane with tetraethoxysilane studied by Si-29-NMR: Solvent and phosphonate catalytic effect. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354:1654-63.
- [24] Theil-Van Nieuwenhuysse R, Bounor-Legare V, Bardollet P, Cassagnau P, Michel A, David L, et al. Phosphorylated silica/polyamide 6 nanocomposites synthesis by in situ sol-gel method in molten conditions: Impact on the fire-retardancy. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98:2635-44.
- [25] Liquori AM, Mele A. Viscous behavior of polyhexamethylenadipamide molecules in solution. *Journal of Polymer Science*. 1954;13:589-94.
- [26] Aliev A, Ou DL, Ormsby B, Sullivan AC. Porous silica and polysilsesquioxane with covalently linked phosphonates and phosphonic acids. *J Mater Chem*. 2000;10:2758-64.
- [27] Huggett C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen-consumption measurements. *Fire and Materials*. 1980;4:61-5.
- [28] Dabrowski F, Bourbigot S, Delobel R, Le Bras M. Kinetic modelling of the thermal degradation: of polyamide-6 nanocomposite. *European Polymer Journal*. 2000;36:273-84.
- [29] Braun E, Levin BC. Nylons - a Review of the Literature on Products of Combustion and Toxicity. *Fire and Materials*. 1987;11:71-88.
- [30] Hornsby PR, Wang J, Rothon R, Jackson G, Wilkinson G, Cossick K. Thermal decomposition behaviour of polyamide fire-retardant compositions containing magnesium hydroxide filler. *Polymer Degradation and Stability*. 1996;51:235-49.
- [31] Levchik SV, Weil ED, Lewin M. Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polymer International*. 1999;48:532-57.

- [32] Walters RN, Hackett SM, Lyon RE. Heats of combustion of high temperature polymers. *Fire and Materials*. 2000;24:245-52.
- [33] Canadell J, Hunt BJ, Cook AG, Mantecon A, Cadiz V. Phosphorylated copolymers containing pendant, crosslinkable spiro orthoester moieties. *J Polym Sci Pol Chem*. 2006;44:6728-37.
- [34] Gentilhomme A, Cochez M, Ferriol M, Oget N, Mieloszynski JL. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules - II: initial flame retardance and mechanistic studies. *Polymer Degradation and Stability*. 2003;82:347-55.
- [35] Gaan S, Sun G. Effect of phosphorus and nitrogen on flame retardant cellulose: A study of phosphorus compounds. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2007;78:371-7.
- [36] Richard E. Lyon MLJ. *Polymer Flammability*. 2005.
- [37] Schartel B, Hull TR. Development of fire-retarded materials - Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials*. 2007;31:327-54.
- [38] Schartel B, Weiss A. Temperature inside burning polymer specimens: Pyrolysis zone and shielding. *Fire and Materials*. 2010;34:217-35.
- [39] Quintiere JG. Fire Growth: An Overview. *Fire Technology*. 1997;33:7-31.
- [40] Sonnier R, Otazaghine B, Ferry L, Lopez-Cuesta J-M. Study of the combustion efficiency of polymers using a pyrolysis–combustion flow calorimeter. *Combust Flame*. 2013;160:2182-93.
- [41] Theil P. Synthèse de nouveaux ignifugeants par génération in situ de charge inorganique à base de phosphore en matrice polymère fondu 2008.

CHAPITRE IV :

Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

I. Introduction

Le premier objectif de cette étude est de valoriser la voie de synthèse *in situ* de silice fonctionnelle dans le polymère fondu avec une ouverture sur des systèmes silico-azotés.

Le deuxième objectif sera d'incorporer dans le polymère ces précurseurs de charge avec des retardateurs de flamme commerciaux phosphorés rajoutés en tant que charges préformées par la voie additive. Le but de ces combinaisons sera de rechercher d'éventuels effets de synergie pouvant exister entre les retardateurs de flamme apportés par ces deux voies différentes.

Ensuite, à partir des résultats du chapitre III, il a été mis en évidence le rôle intéressant de la charge silico-phosphorée (SiP) dans l'amélioration du comportement au feu du Cop-PA. Le but de cette dernière partie sera d'étudier également tout éventuel effet de synergie entre le SiP et la mélamine pure incorporée en tant qu'additif azoté commercial.

Enfin, une étude comparative au PCFC et au cône calorimètre sera réalisée afin de pouvoir situer le SiP par rapport à deux retardateurs de flamme phosphorés commerciaux.

La méthodologie consistera alors, dans un premier temps, à présenter le premier précurseur silico-azoté, le tris(3-triméthoxysilylpropyl)-isocyanurate; dénommé TTPI (analyse structurale : **Annexe 4**). Dans un second temps, un ensemble de caractérisation sera effectué sur les composites préparés. Ensuite, nous présenterons la stabilité thermique et le comportement au feu de ces mélanges ainsi que d'un mélange à base de la charge silico-azotée TTPI et la charge silico-phosphorée SiP dénommé SPN.

Dans la partie suivante, l'étude sera basée, dans un premier temps, sur la présentation du deuxième précurseur silico-azoté, le N-(3-Triéthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole; dénommé SiN (analyse structurale : **Annexe 5**). Ensuite, nous présenterons la stabilité thermique et le comportement au feu de deux séries de mélanges ; la première à base du SiN avec un composé phosphoré, le 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène 10-oxide (DOPO), et la deuxième à base du SiN avec un autre composé phosphoré contenant un additif azoté, l'Exolit OP1312.

Une troisième étude sera présentée afin d'étudier l'effet de synergie, s'il existe, entre la charge silico-phosphorée SiP avec un composé azoté commercial, la mélamine.

Le but de la dernière partie sera d'étudier le comportement au feu de trois mélanges afin de comparer la charge silico-phosphorée SiP synthétisée *in situ* le polymère fondu par rapport au DOPO et l'Exolit OP1312 incorporés par la voie additive.

II. Étude des systèmes à base de la charge silico-azotée TTPI

II.1. Présentation du précurseur

Le précurseur tris(3-triméthoxysilylpropyl)-isocyanurate a déjà été utilisé dans les domaines de dépôt des silanes sur des fibres de verre [1] ou dans la synthèse de structures type isocyanurate (ICS) contenant des fonctions silsesquioxane-organosiliciés (ICS-PMOs) pour des applications d'adsorption des ions métalliques [2]. Dans notre étude, le précurseur TTPI a été utilisé sans aucune étape de purification.

II.2. Caractérisation des composites

II.2.1. Mise en œuvre et calculs de la concentration des précurseurs

Les matériaux ont été mis en œuvre selon le même mode opératoire optimisé dans le chapitre III. Pour les composites à base de SPN (TTPI+SiP), les précurseurs ont été pré-mélangés puis injectés lors de l'extrusion. Les composites préparés sont répertoriés dans le tableau ci-dessous. Nous notons que les systèmes à base de TTPI ont été très difficiles à mettre en œuvre dû probablement à une réticulation partielle des composites.

CHAPITRE IV : Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

Tableau 11. Résultats des analyses élémentaires des composites synthétisés *in situ*.

Échantillon (%m)	% attendu en Si (%massique)	% attendu en P (%massique)	% mesuré en Si (%massique)	% mesuré en P (%massique)	%massique réel des mélanges
Cop-PA	0	0	0	0	Cop-PA
C15TTPI	2,05	-	0,9	-	C7TTPI
C15TTPI	2,05	-	1,38	-	C10TTPI
C30SPN	3,33	1,42	1,93	0,92	C18SPN (8TTPI : 10SiP)

L'analyse des échantillons montre que les teneurs massiques obtenues en analyse élémentaire sont plus faibles que celles attendues. Ceci nous permet de remonter au pourcentage réellement incorporé de chaque précurseur. Nous retrouvons ainsi des formulations C7TTPI, C10TTPI et C18SPN.

Comme nous l'avons déjà observé dans le chapitre III pour le SiP, la quantité introduite de TTPI avec/sans le SiP n'est pas totalement incorporée dans le polymère. Nous pouvons également remarquer que l'injection n'était pas homogène, ceci est probablement relié au fait que le TTPI est plus visqueux que le SiP, et son injection dans l'extrudeuse n'a pas été aussi simple. (Nous avons refait le mélange C15TTPI dans les mêmes conditions et nous avons obtenus deux mélanges différents C7TTPI et C10TTPI).

II.2.2. Étude morphologique des systèmes

La morphologie du mélange à base des 2 précurseurs est présentée sur la **Figure 28**. Les particules inorganiques sont sous forme de très gros agglomérats, avec une grande distribution de taille allant de 1 à 10µm. Ceci peut potentiellement être une limitation pour le procédé de filage dans l'industrie textile où la taille des particules ne doit pas dépasser les 10 microns.

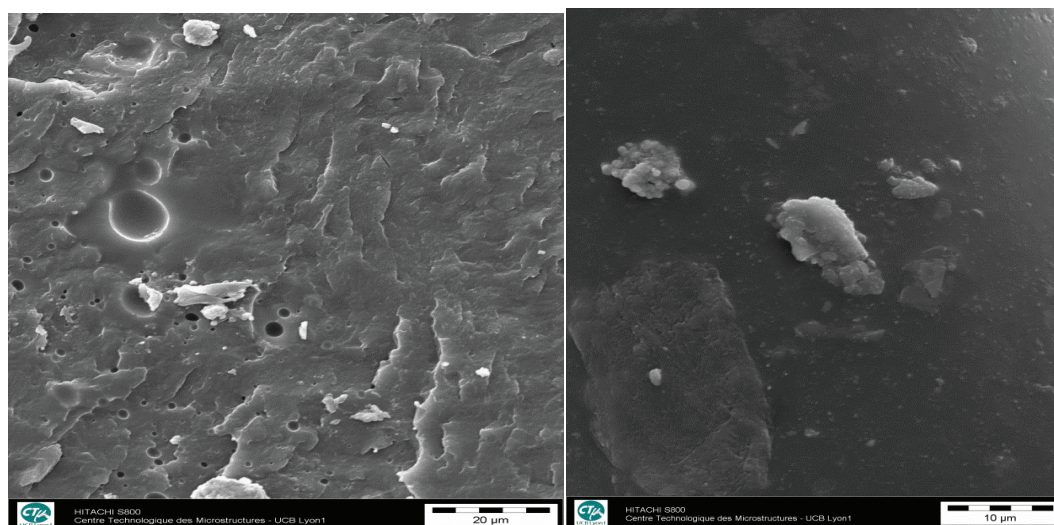


Figure 28. Clichés MEB du mélange C18SPN.

Le fait d’observer de gros amas de particules peut justifier une potentielle séparation de phase. De ce fait, nous avons calculé les paramètres de solubilité par la méthode HSP Y-MB avec le logiciel « Hansen Solubility Parameters in practice » à température ambiante. Nous avons comparé les paramètres de solubilité du monomère de TTPI non hydrolysé (T^{00}), trois fois hydrolysé (T^{03}) et légèrement condensé, ainsi que le motif de la chaîne PA66 (**Tableau 12**).

Tableau 12. Paramètres de solubilité du PA66 et du précurseur TTPI hydrolysé et/ou condensé.

Composé	Motif PA66	TTPI (T^{00})	TTPI (T^{03})	TTPI peu condensé
δ (MPa) ^{1/2}	30,8	15,2	67,3	87,7

D’après les résultats, dès que le précurseur est hydrolysé ou condensé, il semble que les espèces formées n’ont pas une affinité significative pour le copolymère de PA.

II.2.3. Détermination du taux d’avancement des réactions d’hydrolyse-condensation

Afin de déterminer qualitativement le taux d’avancement des réactions d’hydrolyse-condensation après mise en œuvre, des analyses de RMN de solide du ^{29}Si ont été réalisées sur les composites C7TTPI et C18SPN en comparaison avec le spectre RMN ^{29}Si du TTPI (c.f. **Annexe 4**). Sur les spectres de la **Figure 29**, nous observons l’apparition de plusieurs signaux. Les déplacements chimiques vers -43 et -52 ppm sont attribués au monomère du TTPI et à sa première espèce condensée dans la région de T^1 respectivement.

CHAPITRE IV : Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

Les signaux entre -58 et -69 ppm sont attribués aux espèces condensées T^2 et T^3 respectivement. Nous n'avons pas pu différencier les espèces condensées du TTPI en raison de sa réactivité très complexe dans notre système due à la présence des 9 fonctions méthoxy et à la superposition des pics dans ces deux régions.

De même pour le spectre du C18SPN, les pics se superposaient, ce qui a rendu impossible de différencier les espèces condensées des deux produits. Néanmoins, ces résultats prouvent que l'hydrolyse et la condensation du précurseur ont eu lieu dans l'extrudeuse.

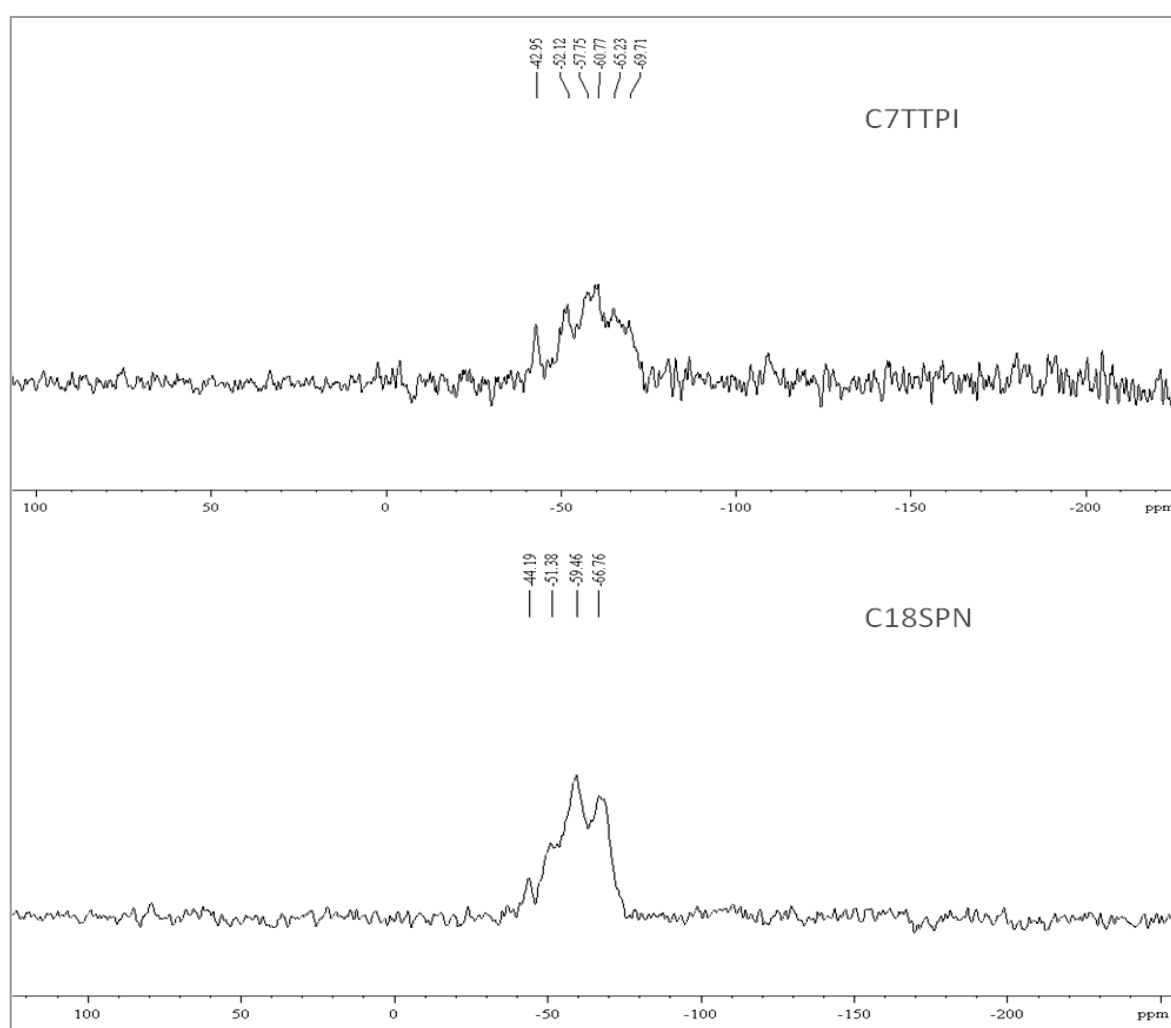


Figure 29. Spectres RMN CP-MAS ^{29}Si du C7TTPI et C18SPN.

II.3. Stabilité thermique et comportement au feu des formulations

II.3.1. Dégradation thermique

Nous nous sommes intéressés aux courbes de dégradation thermique obtenues sous air à 10°C/min de chacun des mélanges C7TTPI et C18SPN. Comme nous l'avons déjà observé dans le chapitre III, la dégradation sous air du Cop-PA se produit en deux étapes avec une première perte de masse entre 350 et 480°C, identique à celle observée dans le cas d'une dégradation sous hélium et la deuxième se produisant entre 485 et 600°C. Cette dégradation en deux étapes des polyamides est rapportée dans la littérature [3], et elle est décrite comme la formation sous atmosphère oxydante d'une fine couche charbonnée, stable jusqu'à environ 500°C et qui se décompose ensuite à son tour. D'après la **Figure 30**, nous pouvons constater que la dégradation sous air du mélange C7TTPI a lieu en deux étapes, la première avec une température maximale de décomposition de 451°C et la deuxième de 13% entre 485 et 626°C. Cependant, la dégradation du mélange des deux précurseurs a lieu en deux étapes successives entre 407 et 451°C, suivies de la dernière étape de décomposition entre 473 et 622°C. La dégradation en deux étapes successives est due principalement à la présence du SiP, en effet la courbe ressemble particulièrement à celle obtenue avec le SiP (cf. Chapitre III).

Cependant, les composites commencent tous à se dégrader à une température plus faible que le Cop-PA seul (**Tableau 13**). Nous constatons également la formation d'un résidu plus important d'environ 5% avec l'ajout du TTPI seul ou avec le SiP.

Tableau 13. Résultats de l'analyse thermogravimétrique sous air pour le Cop-PA et les composites C7TTPI et C18SPN.

Echantillon	T _{Onset} (°C)	T _m (°C)	Résidu (%m)
Cop-PA	389	448	1,1
C7TTPI	351	451	4,8
C18SPN	310	407 – 451	4,9

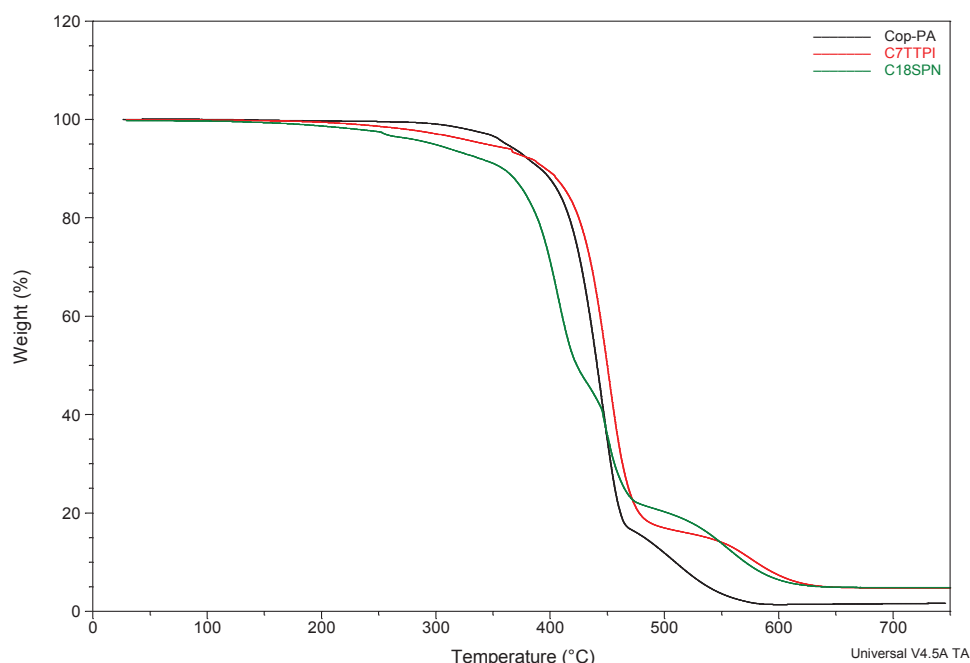


Figure 30. Courbes ATG sous air du Cop-PA et des composites C7TTPI et C18SPN.

II.3.2. Essais au PCFC

Le comportement au feu des formulations a été étudié en premier au microcalorimètre de combustion. Les courbes HRR en fonction de la température de pyrolyse obtenues au PCFC sont présentées ci-dessous. Tous les matériaux contenant de la silice fonctionnalisée présentent des valeurs HRR inférieures au copolymère qui possède un pic HRR= 540 W/g et une valeur THR= 26 kJ.g⁻¹ (**Tableau 14**). Cependant, une diminution moins prononcée est observée en présence du TTPI seul. Les mélanges chargés SPN montrent un comportement plus proche des mélanges à base de SiP, surtout au niveau du profil de la courbe HRR qui est plus large et présente un épaulement en comparaison avec le polymère seul.

Tableau 14. Grandeurs mesurées au PCFC du Cop-PA et des composites C7TTPI et C18SPN.

Echantillon	PHRR (W/g)	Tpic (°C)	THR (kJ/g)
Cop-PA	540	463	26
C7TTPI	378	457	26
C18SPN	287	433	25

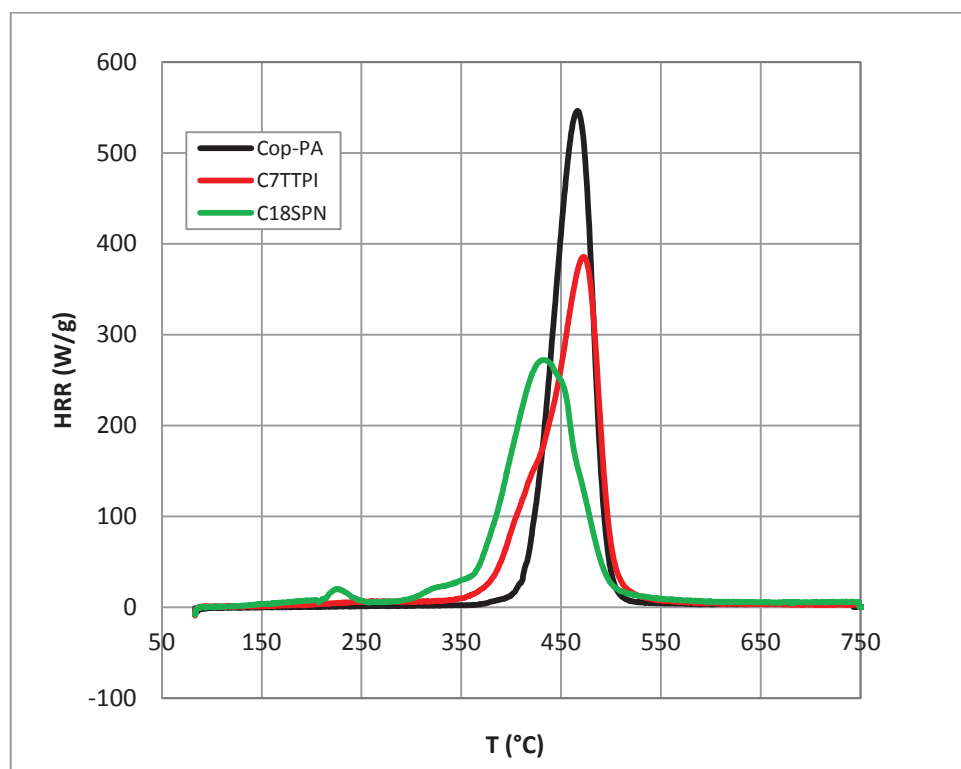


Figure 31. Profils des courbes HRR du Cop-PA et des composites C7TTPI et C18SPN obtenues au PCFC.

II.3.3. Essais au cône calorimètre

L'évolution des courbes HRR en fonction du temps est présentée sur la **Figure 32**. Le pic HRR ainsi que la chaleur totale dégagée (THR) sont réduits avec l'ajout des précurseurs. La courbe HRR du C7TTPI est caractérisée par la présence de 2 pics, alors que la combinaison du SiP avec le TTPI conduit à l'apparition d'un palier, mettant en évidence l'effet favorable du phosphore dans le mélange.

Tableau 15. Résultats au cône calorimètre du copolymère et des composites préparés.

Echantillon	TTI (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	EHC (kJ/g)	Résidu (%m)
Cop-PA	77	886	140,1	29,6	0,6
C7TTPI	47	639	136,6	29,3	2,4
C18SPN	24	503	106,7	27,8	7,7

Cependant, l'ignition du matériau C7TTPI a lieu plus tôt que le copolymère, cette ignition peut être due au dégagement d'alcool (méthanol) issu des réactions d'hydrolyse-condensation

du précurseur. Cette inflammation précoce est encore plus avancée quand les deux précurseurs sont combinés, comme nous l'avons déjà observé, ceci est attribué à la présence de l'éthanol et de l'éthène provenant à la fois des réactions d'hydrolyse-condensation et du réarrangement du composé phosphoré à hautes températures.

Nous observons également une faible diminution des valeurs EHC, or la valeur de l'efficacité de combustion a été proche de 1, ce qui nous laisse supposer que cette diminution est due à un effet de dilution causé par la réduction de la quantité de polymère en dépit de la quantité de précurseur introduite.

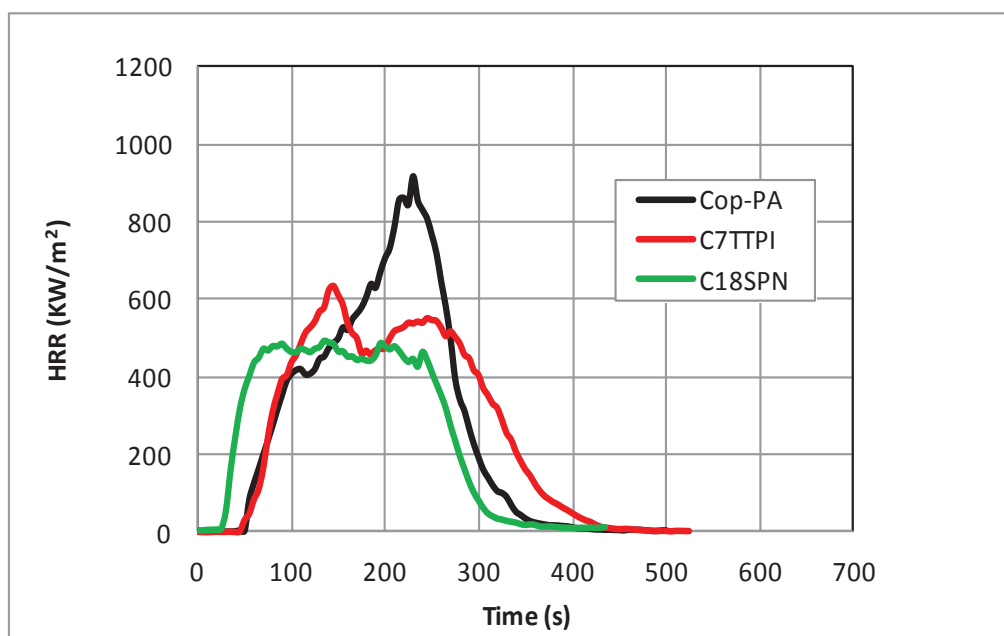


Figure 32. Courbes de débit calorifique en fonction du temps du Cop-PA et des composites C7TTPI et C18SPN obtenues pour un flux de 50KW/m².

Les clichés photographiques (**Figure 33**) associés aux essais réalisés au cône calorimètre nous montrent l'aspect des résidus des différents échantillons. Avec le résidu C7TTPI nous observons la formation de petits îlots dont la structure est non cohésive. Avec le mélange des deux précurseurs, nous retrouvons une structure intermédiaire entre l'apparition des îlots et la fine couche charbonnée recouvrant la surface du matériau.



Figure 33. Clichés photographiques des résidus C7TTPI (à gauche) et C18SPN (à droite).

II.4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons observé que les réactions d'hydrolyse-condensation ont eu lieu dans l'extrudeuse par la RMN du solide du ^{29}Si .

En ce qui concerne la stabilité thermique des composites, nous avons observé une diminution de la température de début de décomposition avec l'ajout du TTPI seul ou avec le SiP. L'étude au cône calorimètre a montré une diminution du PHRR d'environ 28% en présence du TTPI avec la formation d'un résidu sous forme de petits îlots. Une diminution d'environ 43% du PHRR a été observée en présence des deux précurseurs avec un meilleur aspect de résidu. Enfin, l'inflammation des composites a eu lieu plus tôt que le polymère seul.

Finalement, pour le matériau à base de SiP+TTPI, nous avons observé au MEB la formation de gros agglomérats de particules avec une très grande distribution de taille. Ces observations sont reliées à une potentielle séparation de phase entre le TTPI et le polyamide

Ces observations nous ont menés à rechercher un autre précurseur silico-azoté avec une structure moins encombrante que le TTPI et qui ressemble au SiP par sa partie alcoxysilane contenant des fonctions éthoxy, moins réactives que les méthoxy du TTPI.

III. Étude des systèmes à base de la charge silico-azotée SiN

III.1. Présentation du précurseur

Le N-(3-triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole a déjà été utilisé dans différents domaines [4-6], à titre d'exemple dans la synthèse de silices mésoporeuses ordonnées avec des architectures hexagonales ou lamellaires incorporant des espèces ioniques liées de façon covalente [7], ou dans la modification des silicates dans le but de préparer des membranes nanocomposites pour des applications de pile à combustible [8].

Par ailleurs, Salon et al. ont déjà étudié l'hydrolyse du SiN avec d'autres composés silico-azotés [9] dans un mélange éthanol/eau (80/20%*m*) en présence d'un acide afin d'augmenter la formation des silanols et de ralentir les réactions d'auto-condensation des fonctions hydrolysées. D'autres études ont été également effectuées par Salon et al. [10, 11] sur l'hydrolyse de différents alcoxysilanes y compris le SiN, dans des solutions eau/éthanol en présence d'un acide, en faisant varier le pourcentage d'eau de 10 à 100%*m*.

Dans le cadre de cette étude, nous avons voulu déterminer si les réactions d'hydrolyse-condensation de ce précurseur auront lieu *in situ*, dans le Cop-PA dans nos conditions d'extrusion.

III.2. Recherche de synergie entre le SiN et des composés phosphorés commerciaux

III.2.1. Mise en œuvre

Les matériaux ont été mis en œuvre selon le même mode opératoire optimisé dans le chapitre III. Cependant, la température de tous les éléments chauffants et de la filière a été fixée à 240°C. Les jones en sortie de la filière avaient une couleur jaune-marron due à la couleur du précurseur SiN.

CHAPITRE IV : Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

Nous avons préparé un mélange à base du copolymère de PA66 chargé 12%*m* en SiN. Ensuite, nous avons voulu étudier l'effet de synergie, s'il a lieu, en combinant le SiN avec deux composés phosphorés, le 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphénanthrène 10-oxide (DOPO) et l'Exolit OP 1312.

Le monophosphinate DOPO ou ses dérivés sont largement utilisés dans des résines époxy [12-16]. Grâce à sa liaison P-H qui peut se lier à la résine époxyde, cette modification chimique rend la résine époxyde ignifuge par nature. Une telle approche pourrait théoriquement nous permettre d'avoir des taux de phosphore plus faibles que ceux recommandés pour la voie additive [17]. L'intérêt de ce choix était d'étudier pour la première fois l'effet de rajouter le DOPO dans une matrice copolymère de PA66 et d'étudier l'aspect de synergie (effet intumescent), s'il a lieu, en combinant le DOPO au SiN.

Compte tenu des bonnes propriétés ignifugeantes des phosphinates d'aluminium, l'Exolit OP 1312 a été choisi, parmi la série des produits Exolit fournis par Clariant, surtout pour les matrices polyamide 66 renforcées fibres de verre ou non renforcées. L'Exolit OP1312 est un système ignifugeant à base d'Exolit OP 1230, composé d'un sel organique d'aluminium phosphinate, de mélamine polyphosphate (MPP) et de borate de zinc.

Les retardateurs de flamme à base de phosphinates d'aluminium sont principalement utilisés pour obtenir un classement V-0 selon le test UL 94 avec un taux de charges de 15-20% [12, 18]. L'Exolit OP 1312 a été également utilisé dans une matrice polyamide 11 avec deux types de nanoparticules ; montmorillonite (MMT) et nanofibres de carbone (CNF) [19] dans le but de préparer des formulations intumescents.

Nous avons voulu par la suite, étudier la stabilité thermique de ces produits seuls ou combinés avec le précurseur SiN et évaluer leur comportement au feu au cône calorimètre.

III.2.2. Caractérisation des composites

III.4.1.1. Calculs de la concentration des précurseurs et de la teneur en phosphore dans les composites

Dans cette partie, nous allons présenter les mélanges préparés. Ensuite les teneurs élémentaires réellement mesurées dans nos échantillons seront calculées. Des études morphologiques et structurales en RMN du solide du ²⁹Si seront également effectuées sur nos composites.

CHAPITRE IV : Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

Les deux séries de mélanges préparés sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 16. Résultats des analyses élémentaires des deux séries de composites préparés.

Échantillon	% attendu en Si (%massique)	% attendu en P (%massique)	% mesuré en Si (%massique)	% mesuré en P (%massique)	%massique réel des mélanges
Cop-PA	0	0	0	0	Cop-PA
C15SiN	1,53	-	1,20	-	C12SiN
C12DOPO	-	-	-	1,44	C10DOPO
C10SiN+6DOPO	-	-	0,91	0,8	C9SiN+6DOPO
C12EXOLIT	-	-	-	1,36	C12EXOLIT
C10SiN+6EXOLIT	-	-	0,92	0,97	C9SiN+6EXOLIT

Au vu des teneurs de précurseur réellement obtenues après injection entre le C15SiN et le C12SiN, nous avons essayé d'injecter à peu près 10%*m* de SiN pour récupérer expérimentalement environ 6%*m*. Finalement, les résultats du **Tableau 16** montrent que nous n'avons pas tellement perdu de SiN lors de l'injection. De ce fait, les composites à base des deux constituants sont chargés au total 15%*m* au lieu de 12%*m*.

Les paramètres de solubilité ont été calculés pour s'assurer de l'affinité entre le polyamide et le précurseur silico-azoté. Nous avons comparé les paramètres de solubilité du monomère de SiN non hydrolysé (T^{00}), deux fois hydrolysé (T^{02}) et condensé ($T^{11}T^{12}$), ainsi que le motif de la chaîne PA66 (**Tableau 17**). Les résultats étaient proches de ceux obtenus avec le SiP dans le chapitre III. Il semble que les espèces provenant des réactions d'hydrolyse-condensation du SiN ont une affinité pour le copolymère de PA.

Tableau 17. Paramètres de solubilité du PA66 et du précurseur SiN hydrolysé, et/ou condensé.

Composé	Motif PA66	SiN (T^{00})	SiN (T^{03})	SiN ($T^{11}T^{12}$)
δ (MPa) ^{1/2}	30,8	17	28	30,6

Ainsi les différences entre le taux théoriquement et réellement injecté sont plus vraisemblablement dues à une évaporation d'une certaine quantité de SiN lors de l'injection.

III.4.1.2. Détermination du taux d'avancement des réactions d'hydrolyse-condensation

Dans le but de déterminer qualitativement le taux d'avancement des réactions d'hydrolyse-condensation après mise en œuvre, des analyses de RMN du solide du ^{29}Si ont été réalisées sur les composites C12SiN, C15SiNDOPO et C15SiNEXOLIT.

La **Figure 34** montre pour chaque composite l'apparition de deux signaux vers -59 ou 60 ppm et -68 ppm. Ces signaux sont attribués aux espèces condensées T^2 et T^3 respectivement. Ces résultats nous montrent que les réactions d'hydrolyse-condensation du précurseur SiN seul ou en présence du DOPO ou d'Exolit ont eu lieu dans l'extrudeuse avec un taux relativement élevé en espèces T^3 .

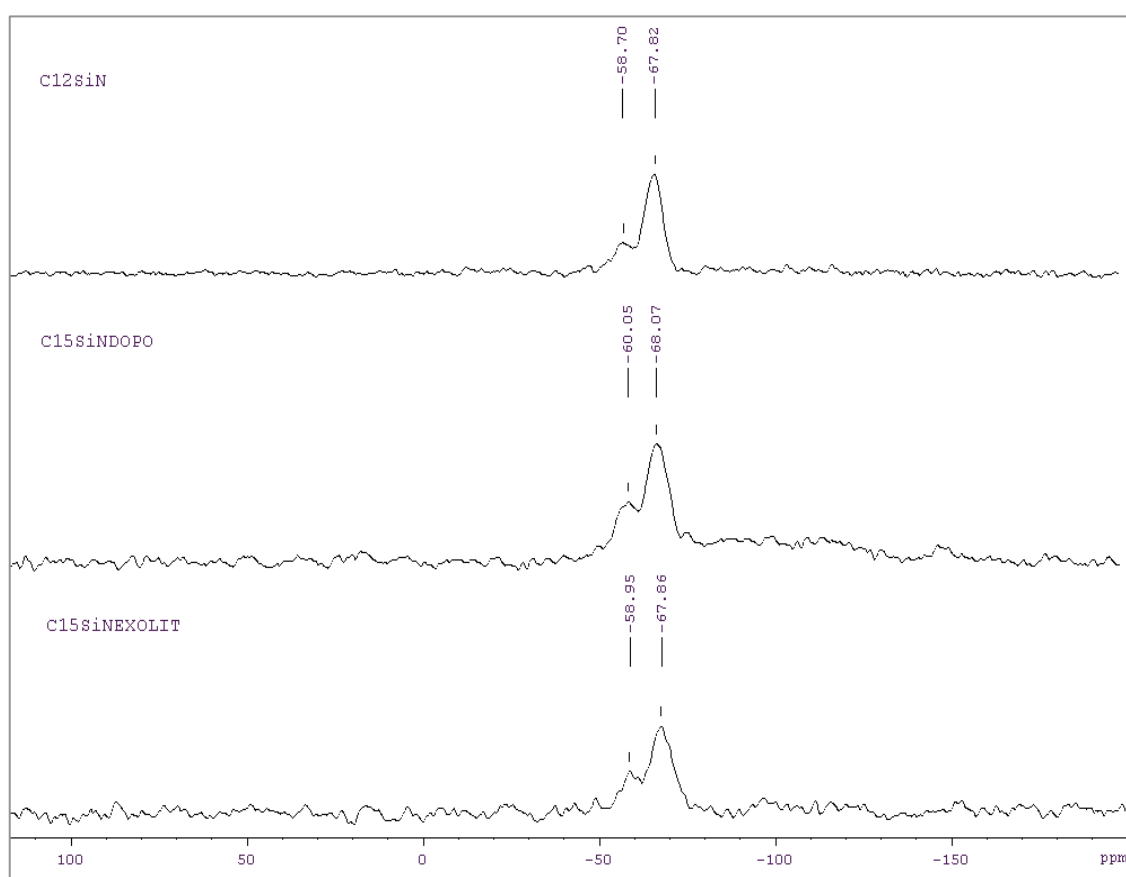


Figure 34. Spectres RMN CP-MAS ^{29}Si du C12SiN, C15SiNDOPO et C15SiNEXOLIT.

III.4.1.3. Étude morphologique des systèmes

La morphologie des trois systèmes en image de phase (BSE) est présentée ci-dessous. Le cliché MEB du mélange C12SiN montre l'apparition de particules avec une distribution de taille allant de 140 à 900nm. Avec le composite C15SiNDOPO, nous observons également la présence de particules avec des formes variées et une distribution de taille allant de 180 à 700nm. Enfin, avec le composite C15SiNEXOLIT, la dispersion n'était pas homogène dans l'échantillon, et la distribution de taille des particules était de l'ordre de 1 à 3 μ m. La distribution de taille de chacun des composites à base de deux composants a mis en évidence une interaction entre les composants de chaque mélange. Au vu de ces résultats, nous avons constaté que les trois mélanges ont des domaines qui peuvent être compatibles avec l'application filage.

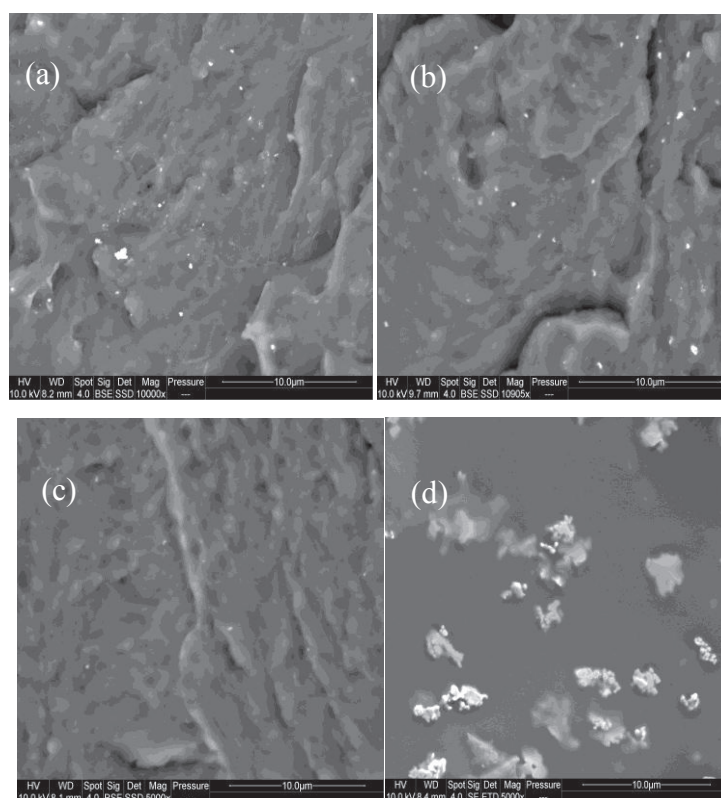


Figure 35. Clichés MEB des mélanges C12SiN (a), C15SiNDOPO (b) et C15SiNEXOLIT (c,d).

III.2.3. Système SiN/DOPO

Dans cette partie, nous allons étudier la stabilité thermique sous air et le comportement au feu au cône calorimètre de la série comprenant le précurseur SiN et le composé DOPO.

III.2.3.1. Dégradation thermique sous air

Afin d'étudier toute synergie possible, nous nous sommes intéressés aux courbes de dégradation thermique de chacun des constituants séparés et du mélange SiNDOPO. Les mesures ont été effectuées sous air avec une montée en température de 10°C/min.

Comme nous pouvons le constater (**Figure 36**), la formulation C12SiN présente une température de début de dégradation de 310°C. Une petite perte de masse d'environ 6%_m est observée entre 290 et 370°C, due probablement au dégagement de l'éthanol et de l'éthène issu de la déshydratation de l'éthanol. Cette perte est suivie d'une perte globale d'environ 64%_m jusqu'à 475°C. La dernière perte de masse est observée de 475°C à 670°C. La température maximale de décomposition se situe à 442°C avec un résidu final de 3,1%.

Cependant, à part la perte de masse finale entre 480 et 680°C, la dégradation du C10DOPO a lieu en 2 étapes entre 391 et 447°C avec un résidu final d'environ 1,9% et une T_{onset} de 320°C. Or, la combinaison des deux produits montre un effet intéressant sur la stabilité thermique et sur la formation du résidu. En effet, la température de début de décomposition se situe à 350°C avec la formation d'un résidu d'environ 4,7%. Nous observons également que la décomposition a eu lieu en 2 étapes avec des T_m de 412 et 457°C et une troisième étape entre 479 et 630°C. Donc, une meilleure stabilité et un résidu plus important sont observés avec le mélange à base du SiN+DOPO en comparaison avec chacun des constituants de ce mélange séparés.

CHAPITRE IV : Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

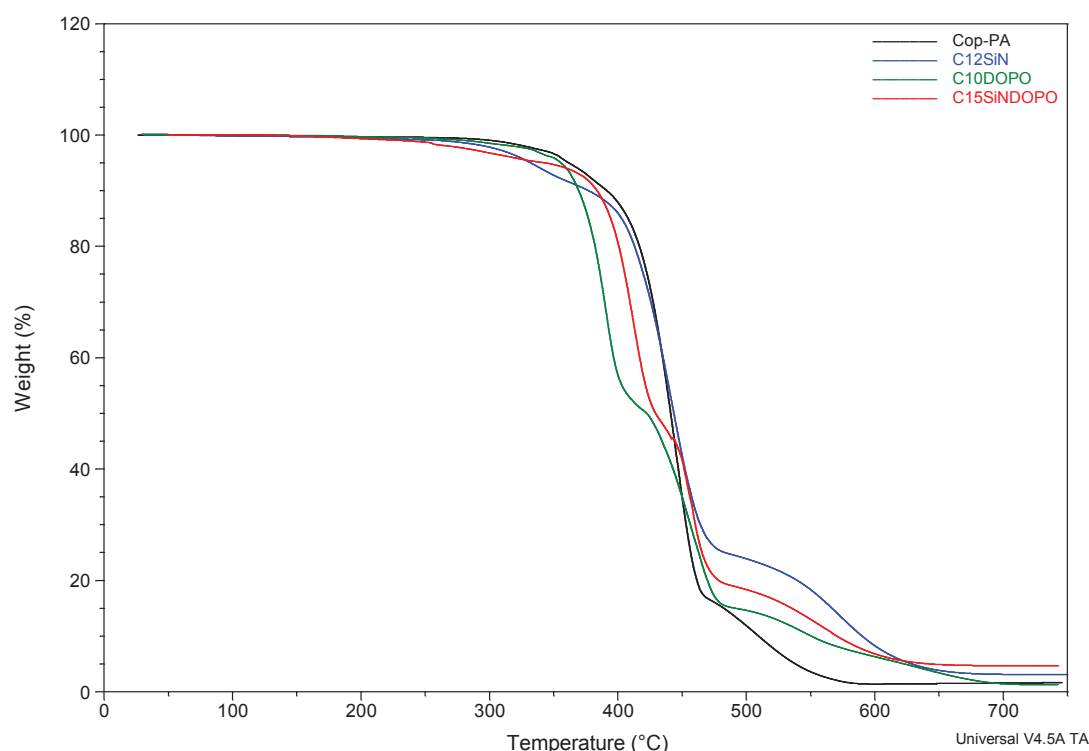


Figure 36. Courbes ATG sous air du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou DOPO.

III.2.3.2. Comportement au feu

L'objectif de cette partie est d'effectuer une étude comparative entre les performances au feu des trois composites. Le **Tableau 18** ci-dessous rassemble les principales données obtenues au cône calorimètre avec une irradiance de 50 kW/m².

Tableau 18. Résultats au cône calorimètre du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou DOPO.

Echantillon	TTI (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	EHC (kJ/g)	Résidu (%m)
Cop-PA	77	886	140,1	29,57	0,63
C12SiN	44	741	122,1	27,9	4,48
C10DOPO	55	447	104,0	22,0	2,10
C15SiNDOPO	40	430	115,1	25,8	6,04

Les courbes de débit calorifique en fonction du temps présentées sur la **Figure 38** montrent que l'ajout de 12%*m* de SiN baisse le PHRR d'environ 16%. Nous constatons également une diminution des valeurs THR de 29,24 kJ/g à 26,28 kJ/g, soit une réduction de 9%. Cependant, une légère diminution des valeurs EHC a été observée avec une inflammation plus rapide du

CHAPITRE IV : Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

mélange (44s). La quantité de résidu a été augmentée d'environ 4% en présence de la charge silico-azotée. Le résidu noir constitué de carbone et de silicium (a) est présenté sur la **Figure 37**. Sur l'ensemble des observations, l'ajout du SiN ne semble pas avoir un effet positif sur le comportement au feu du copolymère de PA. Avec l'ajout du DOPO, l'ignition du matériau a lieu 20s plus tôt que le Cop-PA seul. Cette inflammation précoce est observée avec la plupart des composés phosphorés qui se décomposent plus tôt que la matrice et peuvent entraîner la décomposition du polymère. Par contre, un effet très important du DOPO est observé sur les valeurs THR et EHC. Une réduction d'environ 26% a été observée pour les deux grandeurs mesurées, ce qui indique que probablement une perturbation dans le cycle de combustion a eu lieu. Principalement, le DOPO est connu pour réagir par un mécanisme en phase gaz [17], ceci peut également se déduire du faible pourcentage de résidu obtenu après le test (résidu b, **Figure 37**) ainsi que la forte baisse de l'EHC.

Un résultat très intéressant a été observé avec le mélange des deux constituants SiN et DOPO. En effet, la courbe HRR est caractéristique des matériaux dits « thermally thick charring materials » [20] ou matériaux capables de former une couche charbonnée. Les Clichés photographiques des résidus (c et d) montrent l'apparition d'une couche charbonnée bien expansée, que confirme le taux de résidu obtenu (6%). La valeur du PHRR a été réduite d'environ 51% suite à cet effet barrière et à l'effet du DOPO dans la phase gaz. Les valeurs de THR et EHC sont intermédiaires entre celles obtenues avec le SiN et le DOPO. Cependant, l'inflammation du matériau a eu lieu un peu plus tôt qu'avec chacun des constituants de ce mélange, mais cette différence reste non significative.

L'allure de la courbe HRR du C15SiNDOPO indique qu'il y a eu un changement très important du comportement au feu du matériau, ce qui prouve que cette interaction SiN et DOPO est favorable en raison de l'apparition de cette synergie entre les constituants.

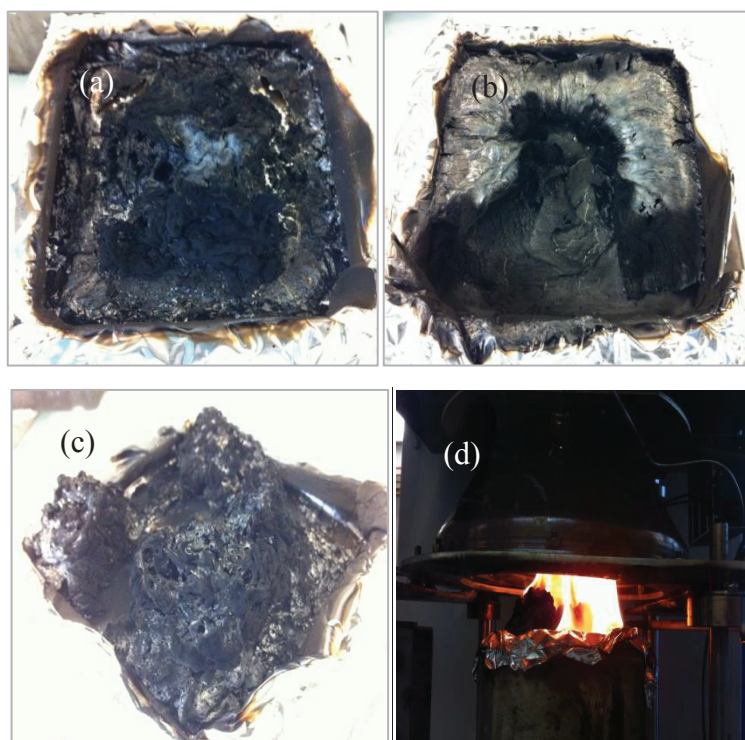


Figure 37. Clichés photographiques des résidus C12SiN (a), C12DOPO (b) et C15SiNDOPO (c,d).

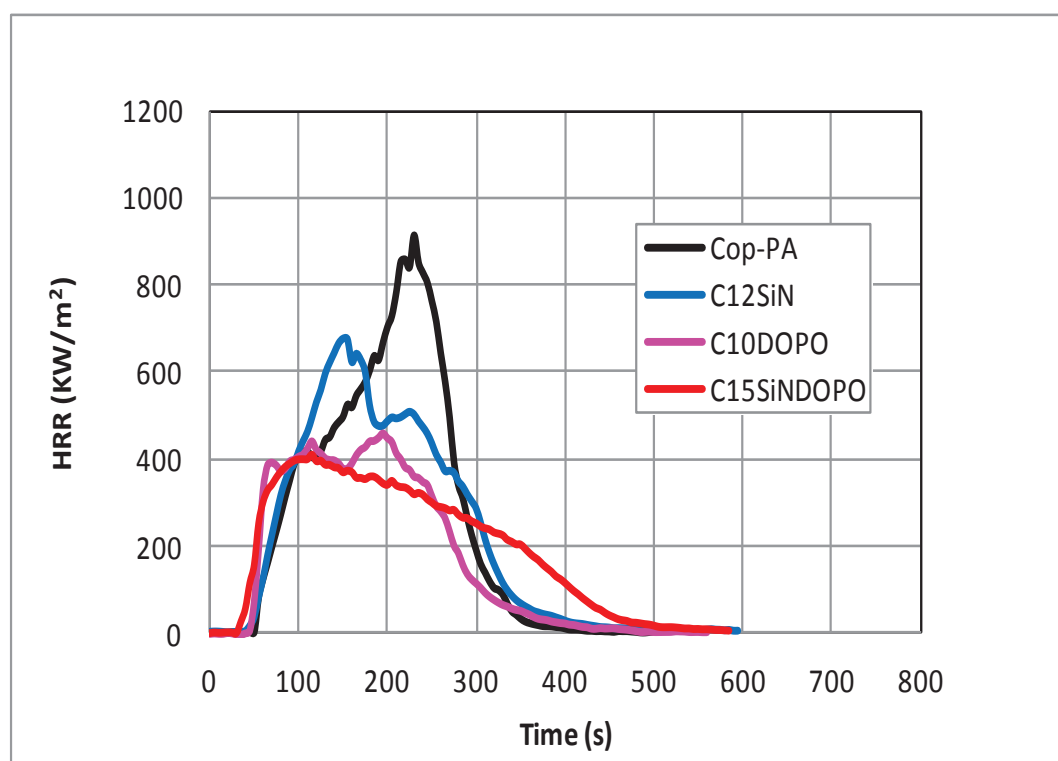


Figure 38. Courbes de débit calorifique en fonction du temps du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou DOPO obtenues pour un flux de 50KW/m².

L'étude morphologique des résidus des tests au feu est montrée sur la **Figure 39**. Le cliché MEB du résidu C12SiN (a) se présente sous forme d'un réseau de petites particules sphériques légèrement agglomérées, la structure globalement reste très poreuse. La même structure est observée avec l'image du résidu C10DOPO (b). Au contraire, le résidu C15SiNDOPO se présente sous forme d'un réseau très dense de fines particules, bien agglomérées, formant ainsi une structure bien cohésive et non poreuse, d'où la cohésion de la couche charbonnée formée lors du test au cône calorimètre.

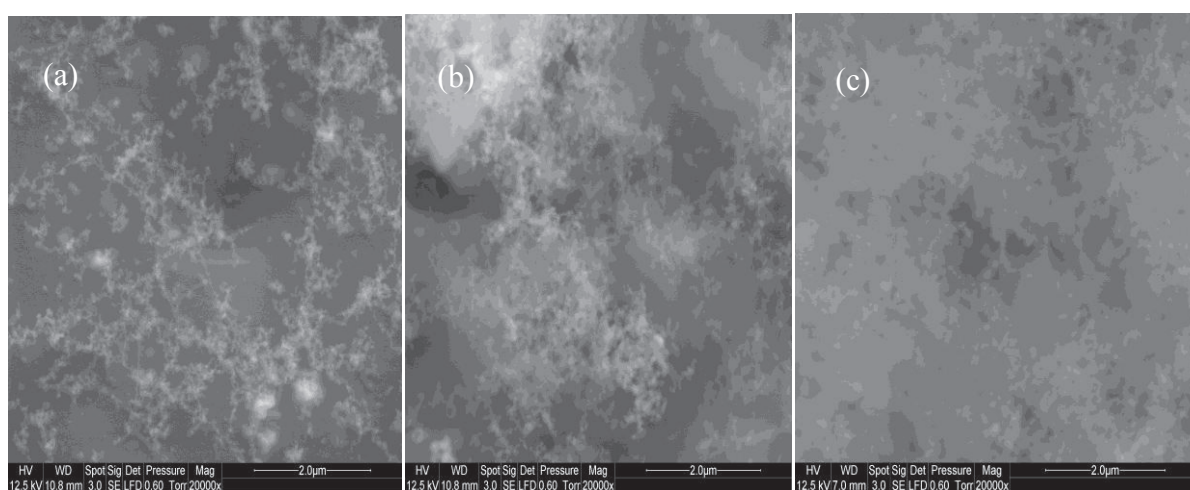


Figure 39. Clichés MEB des résidus C12SiN(a), C10DOPO (b) et C15SiNDOPO (c).

III.2.4. *Système SiN/EXOLIT OP1312*

Au vu des résultats intéressants obtenus avec la combinaison du SiN et du DOPO, nous avons voulu par la suite, voir si cet effet était également observé sur la stabilité thermique et le comportement au feu de la série comprenant le précurseur SiN et le composé Exolit OP 1312.

III.2.4.1. *Dégradation thermique sous air*

La **Figure 40** montre les courbes thermogravimétriques des composites C12SiN, C12EXOLIT et C15SiNEXOLIT.

Sous air, tous les matériaux se décomposent en deux étapes principales. La dégradation du C12EXOLIT commence à 369°C avec une T_{max} de 448°C et une masse résiduelle à 700°C de 2,2%. La présence de l'agent phosphoré catalyse la dégradation de la matrice ce qui explique sa dégradation légèrement anticipée. La dégradation du composite C15SiNEXOLIT

CHAPITRE IV : Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

commence à 335°C avec une température maximale de dégradation vers 457°C. La valeur de T_{onset} se situe entre celles obtenues avec les deux constituants séparés. Cependant, un effet intéressant est observé sur le taux de résidu obtenu à la fin du test qui est d'environ 5,8%_m.

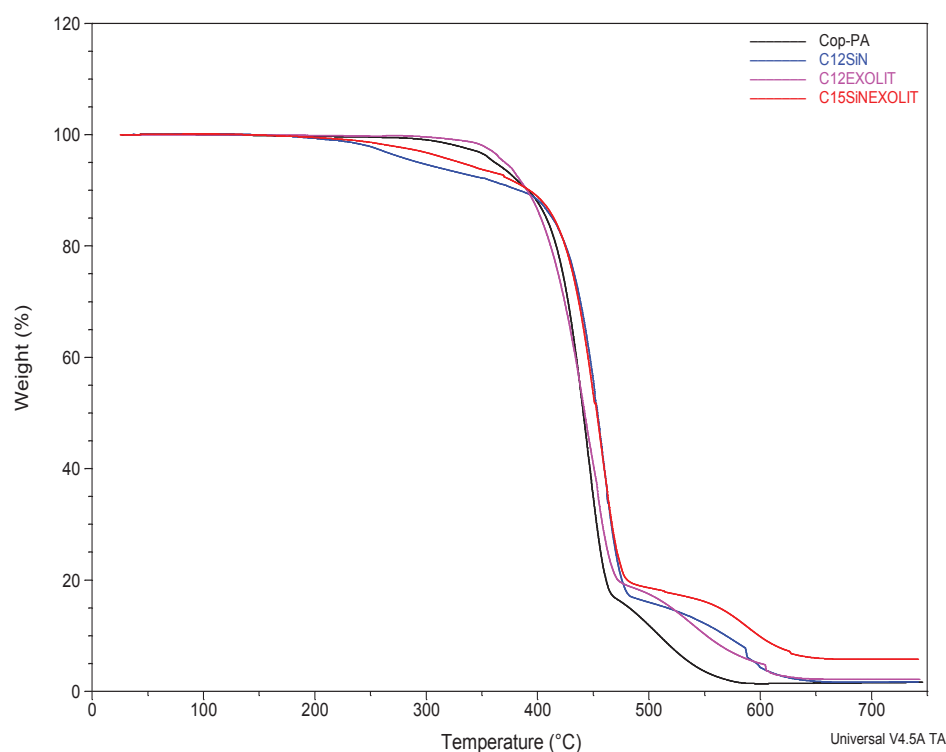


Figure 40. Courbes ATG sous air du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou EXOLIT.

III.2.4.2. Comportement au feu

Les données obtenues lors du test au cône calorimètre sont rassemblées dans le **Tableau 19**, la **Figure 41** montre les courbes HRR en fonction du temps pour les trois mélanges. Les résidus formés après la combustion des formulations sont montrés sur la **Figure 42**.

Tableau 19. Résultats au cône calorimètre du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou EXOLIT.

Echantillon	TTI (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	EHC (kJ/g)	Résidu (% _m)
Cop-PA	77	886	140,1	29,57	0,63
C12SiN	44	741	122,1	27,9	4,48
C12EXOLIT	56	345	121,6	26,0	4,24
C15SiNEXOLIT	41	500	121,7	27,4	6,31

Comme la plupart des composés phosphorés, l'inflammation du composite C12EXOLIT a lieu plus tôt que celle du polymère pur. Par contre, nous pouvons constater que le pic du HRR est réduit très fortement, d'environ 61% avec l'obtention d'un palier indiquant que l'émission des gaz est stabilisée au cours de la combustion. La dégradation du C12EXOLIT donne une couche carbonée dense et épaisse avec un gonflement remarquable (résidu b, **Figure 42**), ce phénomène d'intumescence explique le PHRR très faible observé.

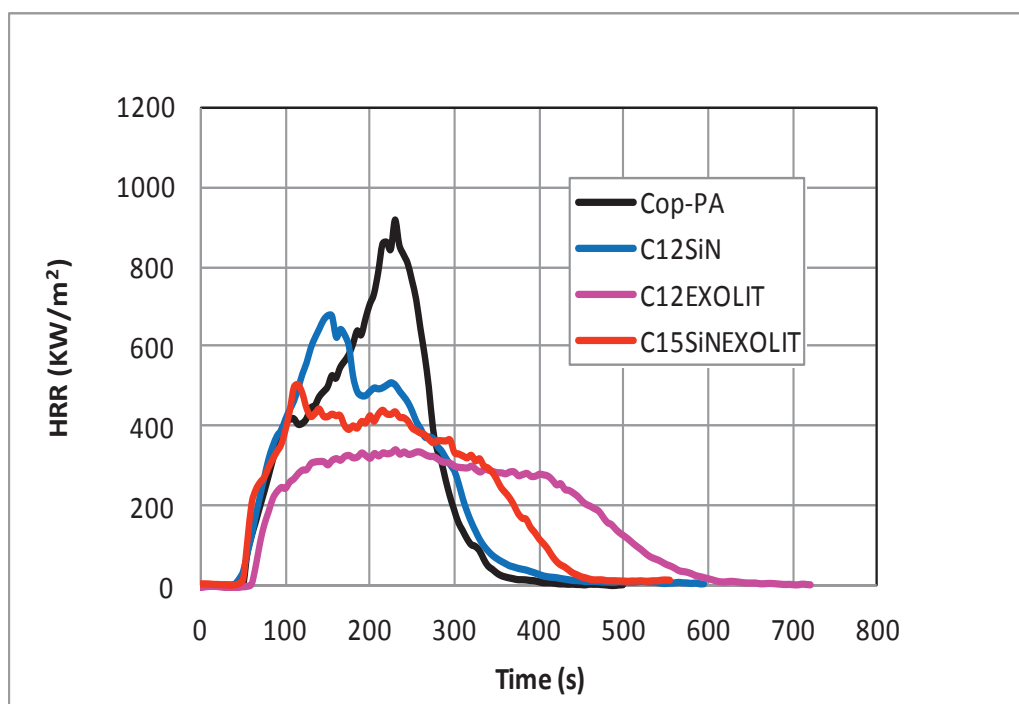


Figure 41. Courbes de débit calorifique en fonction du temps du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou EXOLIT OP 1312 obtenues pour un flux de 50KW/m².

Contrairement à ce que nous attendions, l'allure de la courbe HRR du C15SiNEXOLIT semble être intermédiaire. Nous pouvons également observer que l'incorporation des deux constituants diminue le dégagement de chaleur lors de la combustion du composite de 886 kW/m² à 500 kW/m², soit une réduction d'environ 44%. Les valeurs de THR et d'EHC sont légèrement supérieures à celles obtenues pour le C12EXOLIT seul. L'inflammation du mélange des deux constituants a également lieu plus tôt que les mélanges C12SiN et C12EXOLIT.

Cependant, d'une façon identique aux observations en ATG sous air, le taux de résidu du mélange C15SiNEXOLIT est plus élevé (6,3%_m) que ceux obtenus avec les constituants séparés (environ 4%), et l'aspect du résidu (c, **Figure 42**) ne ressemble plus à celui observé

avec l'EXOLIT seul. Il se présente sous forme d'une structure légèrement expansée, non cohésive et bien aérée, cette structure est vraisemblablement intermédiaire entre celles obtenues avec le SiN et l'EXOLIT séparés. Ces observations nous montrent que cette interaction entre les constituants de la formulation est non favorable, ceci explique la perte des propriétés retard au feu obtenues avec l'Exolit OP1312 seul.



Figure 42. Clichés photographiques des résidus C12SiN (a), C12EXOLIT (b) et C15SiNEXOLIT (c).

III.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons constaté en RMN du solide du ^{29}Si que les réactions d'hydrolyse-condensation ont eu lieu dans nos conditions d'extrusion.

L'analyse des propriétés thermique et les propriétés au feu de deux séries de composites ont été étudiées. L'ajout du précurseur SiN seul, ne semble pas être intéressant vis-à-vis la stabilité thermique et le comportement au feu du matériau.

Nous avons observé que l'ajout du DOPO entraîne la diminution du pic du HRR et que le phosphore du DOPO agit principalement par un mécanisme dans la phase gaz, appelé inhibition de la flamme. L'incorporation de l'EXOLIT quant à elle baisse d'une façon remarquable le PHRR avec la formation d'une couche expansée qui initie l'intumescence.

Un résultat très intéressant a été observé avec le mélange des deux constituants DOPO et SiN. Une synergie semble apparaître sur la stabilité thermique et la formation d'un résidu plus important en analyse thermogravimétrique sous air. Cette synergie a été également observée au niveau du cône calorimètre par l'apparition d'une couche bien expansée jouant le rôle d'un effet barrière. Toutefois, un effet néfaste sur le comportement au feu apparaît quand le SiN est combiné avec l'Exolit OP 1312, ceci peut être attribué à une interaction défavorable entre les constituants. Probablement, l'effet de synergie entre les constituants de l'Exolit contenant déjà

une structure azotée et un sel organique d'aluminium phosphinate est perturbé quand une deuxième structure silicoazotée est introduite dans le système.

IV. Étude de synergie possible entre le SiP et la mélamine pure

A partir des résultats de la précédente partie, il a été mis en évidence l'effet de synergie possible entre composés azotés générés *in situ* et des additifs phosphorés tel le mélange SiN-DOPO. Nous avons également vu dans le chapitre III que mise à part l'inflammation plus rapide de l'échantillon due à la présence d'éthanol et d'éthène, l'ajout du SiP permet d'améliorer les propriétés feu du matériau composite. Le but de cette partie sera d'étudier un éventuel effet de synergie pouvant exister entre les composés silicophosphorés générés *in situ* et un additif azoté comme la mélamine pure.

Dans un premier temps, nous avons préparé un mélange contenant environ 12%*m* en SiP et 15%*m* théoriquement de la mélamine, ce mélange sera dénommé C27SiPm. Cette formulation a été élaborée afin d'étudier l'effet de l'ajout de la mélamine sur le mélange C11SiP, qui présente déjà des propriétés feu intéressantes. Dans un second temps, nous avons voulu étudier l'effet de synergie s'il a lieu entre ces deux composants. A cet effet, le taux d'incorporation a été fixé à 11%*m*. Trois mélanges ont été préparés, le Cop-PA chargé avec 11%*m* de SiP (C11SiP), le Cop-PA chargé 11%*m* de mélamine (C11Mél) et un dernier composite C11SiPm, contenant environ 5%*m* de mélamine et 6%*m* de SiP réellement injecté.

La méthodologie consistera alors à étudier la stabilité thermique sous air et le comportement au feu au cône calorimètre des 4 formulations.

IV.1. Dégradation thermique sous air

L'analyse thermique des différents composites à base de Cop-PA a été réalisée. La **Figure 43** montre les courbes obtenues par ATG des différents systèmes sous air. Les données thermiques sont répertoriées dans le **Tableau 20**.

CHAPITRE IV : Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

Tableau 20. Résultats de l'analyse thermogravimétrique de la série SiP et/ou mélamine sous air.

Echantillon	T _{Onset} (°C)	T _m (°C)	Résidu (%m)
Cop-PA	389	445	1,1
C11SiP	313	385-468	4,5
C11Mél	305	445	0,6
C11SiPm	287	392-469	4,6
C27SiPm	265	381-464	6,1

Comme nous l'avons déjà observé dans le chapitre III, les nanocomposites à base de SiP commencent à se dégrader à une température plus faible que le Cop-PA pur. Le composite C11Mél commence à se décomposer vers 305°C. En effet, une perte de masse d'environ 11%_m est observée entre 200 et 349°C, cette perte correspond probablement au dégagement d'eau piégée dans le matériau ainsi qu'au début de la sublimation de la mélamine qui peut intervenir dès 290 ou 300°C. Avec les composites chargés SiP et mélamine, ce comportement est plus accentué avec le dégagement d'eau, d'éthanol et d'éthène qui apparaissent dans la même plage de température. A cet effet, nous remarquons à titre d'exemple pour le mélange C27SiPm, une perte d'environ 14%_m entre 100 et 329°C, conduisant à une température de début de dégradation d'environ 265°C très proche de la température de mise en œuvre.

Cette perte de masse est suivie de 3 pertes successives, une perte de masse de 35%_m est observée entre 329 et 340°C et une deuxième de 34%_m entre 340 et 491°C, la dernière est observée entre 491 et 611°C. Seule la dégradation du composite C11Mél a lieu en deux étapes avec un maximum de début de dégradation vers 455°C.

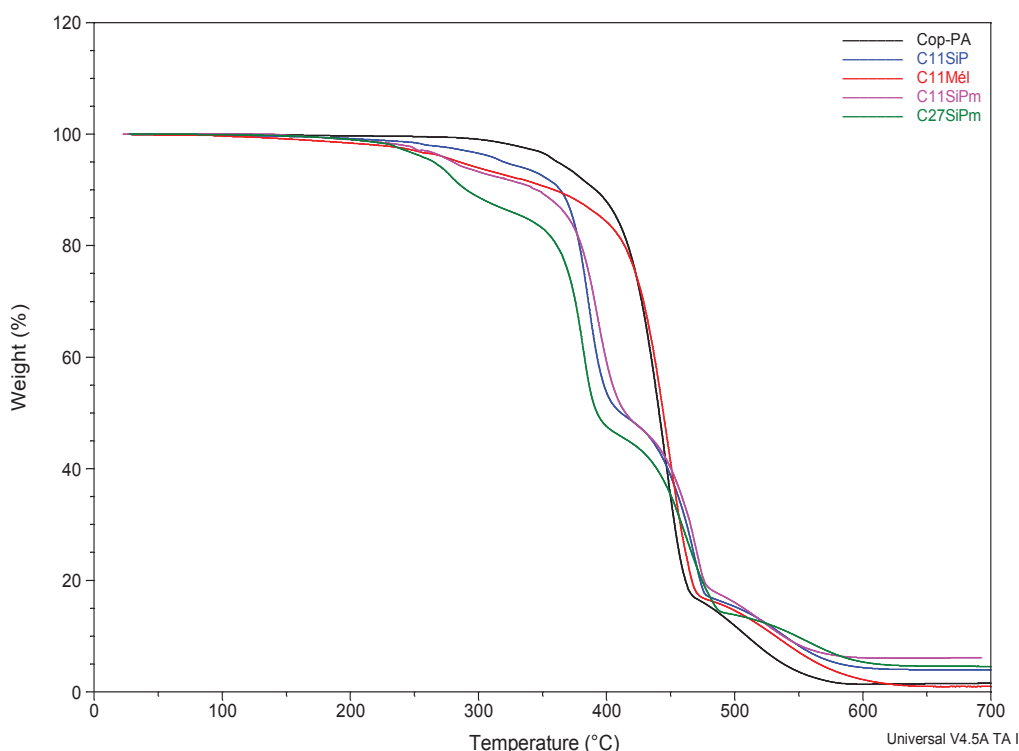


Figure 43. Courbes ATG sous air du Cop-PA, C11SiP et des composites à base de la mélamine.

Selon la nature du composé analysé, la présence d'un résidu après la dégradation est notable. D'après les valeurs obtenues, logiquement la quantité résiduelle augmente avec la quantité de SiP introduite vu que le résidu obtenu avec la mélamine est comparable, voir plus faible que celui obtenu avec le copolymère seul. Le résidu observé avec le mélange C11SiPm est plus élevé (4,6%_m) qu'attendu, (il devrait être légèrement inférieur à 2,8%_m, cf chapitre III, formulation C8SiP). Ce résultat nous montre qu'il pourrait y avoir une réaction dans la phase solide entre la mélamine et le SiP. En effet, la mélamine peut se lier aux groupements silanols du SiP dans le cas où le précurseur est hydrolysé. Ceci a été bien mis en évidence (**Figure 44**) dans le travail de J. Alongi et al. [21] qui ont traité des tissus de coton avec des revêtements de SiP hydrolysé, ensuite ces tissus ont été dopés avec des composés phosphorés ou azotés tels la mélamine afin d'évaluer les éventuelles synergies entre les produits (**Figure 44**).

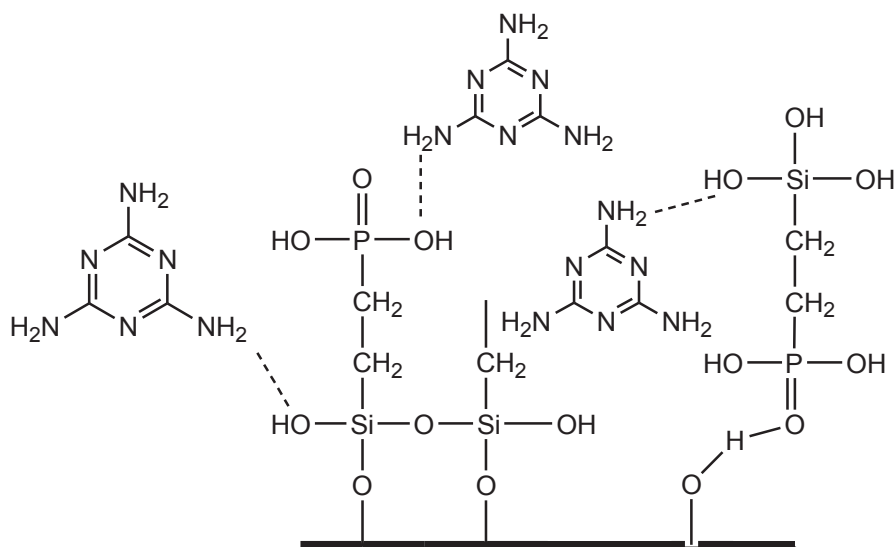


Figure 44. Illustration de certaines structures chimiques possibles formées sur les tissus de coton traités [21].

IV.2. Comportement au feu

Dans un premier temps, nous avons comparé le comportement au feu au cône calorimètre des deux mélanges C11SiP et C27SiPm. Dans un second temps, nous avons étudié l'éventuelle interaction synergétique entre la mélamine et le SiP en comparant les propriétés feu du mélange des deux composés avec les mélanges réalisés avec les composants séparés.

Les courbes du débit calorifique des échantillons Cop-PA, C11SiP et C27SiPm sont présentées sur la **Figure 45**. Les courbes HRR du composite C27SiPm montrent une ignition légèrement plus précoce que le C11SiP (différence non significative). Elle a lieu vers 33s contre 34s (valeurs moyennées). Les valeurs de THR sont comparables à celles obtenues avec le 11%_m de SiP seul. Cependant, la valeur de l'EHC est plus faible que celle mesurée pour le C11SiP. Le pic du HRR a été baissé d'environ 66% (**Tableau 21**) avec la formulation C27SiPm alors qu'il était réduit d'environ 57% avec le mélange C11SiP. Cette baisse plus prononcée est liée à l'ajout de la mélamine en plus du SiP.

Cependant, nous avons également mis en évidence la présence d'un taux de résidu plus important d'environ 9,5%_m avec un aspect différent **Figure 46**. Le résidu obtenu avec le C27SiPm est légèrement plus expansé avec une surface plus lisse et compacte. Ceci est probablement dû à une interaction favorable dans la phase condensée entre la mélamine et le SiP.

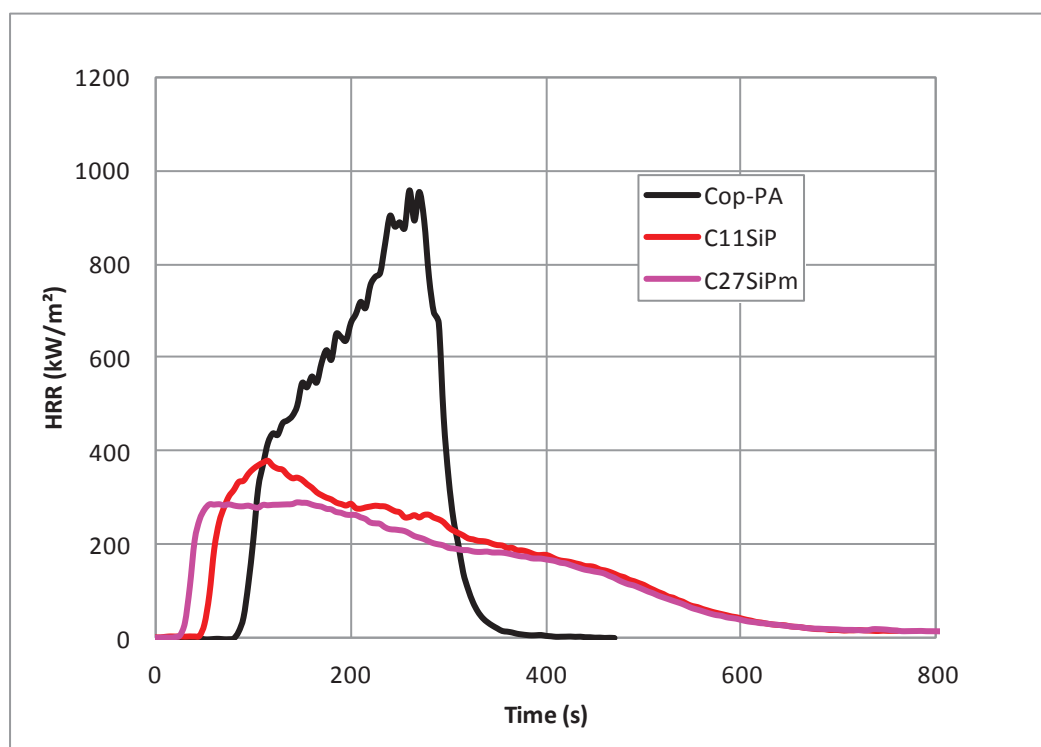


Figure 45. Courbes de débit calorifique en fonction du temps du Cop-PA et des systèmes C11SiP et C27SiPm obtenues pour un flux de 50KW/m².



Figure 46. Clichés photographiques des résidus C11SiP (à droite) et C27SiPm (à gauche).

CHAPITRE IV : Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

Tableau 21. Résultats au cône calorimètre du Cop-PA et des systèmes SiP et/ou Mélamine.

Echantillon	TTI (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	EHC (kJ/g)	Résidu (%m)
Cop-PA	77	886	140,1	29,57	0,63
C11SiP	34	385	111,5	25,80	8,17
C11Mélamine	90	688	127,5	27,63	1,19
C11SiPm	35	458	121,5	26,77	5,93
C27SiPm	33	303	112,0	24,90	9,48

L'évolution des courbes HRR en fonction du temps pour la série des trois composites C11SiP, C11Mélamine et C11SiPm est présentée sur la **Figure 47**. L'ajout de la mélamine au copolymère entraîne une diminution d'environ 22% et 9% du PHRR et du THR respectivement. La valeur de l'EHC a été également baissée d'environ 7%. Nous observons également que l'ajout de la mélamine augmente le temps d'ignition (90s). Par ailleurs, le comportement au feu du polymère reste inchangé, nous observons la même allure de la courbe HRR, ceci est dû au fait que la mélamine agit essentiellement par dilution des combustibles en phase gaz et par refroidissement endothermique par sublimation (en début d'essai).

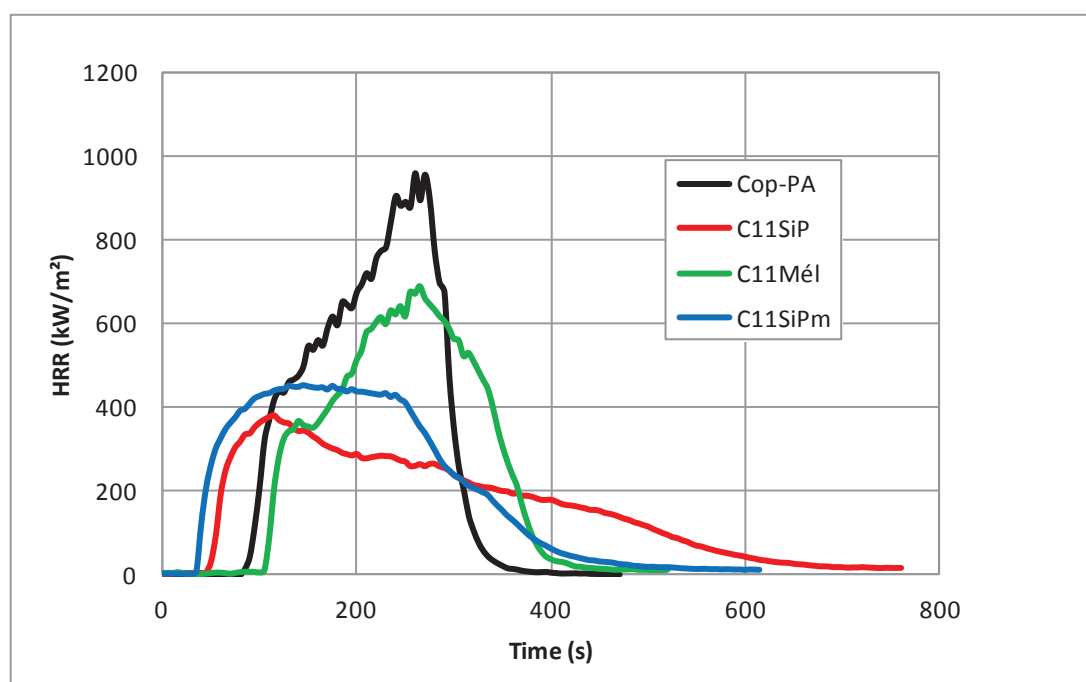


Figure 47. Courbes de débit calorifique en fonction du temps du Cop-PA et des systèmes à base du SiP et/ou mélamine obtenues pour un flux de 50KW/m².

L'allure de la courbe de débit calorifique du C11SiPm ne montre pas d'amélioration significative en comparaison avec celle du C11SiP. Le mélange des deux composants conduit à l'apparition d'un palier mais pas à un effet barrière comme celui observé avec l'ajout de 11%*m* de SiP. Les valeurs du PHRR, du THR et d'EHC sont intermédiaires entre celles du C11SiP et du C11Mélamine.

Cependant, un effet remarquable est observé sur le taux de résidu formé. En effet, comme nous pouvons l'observer, la mélamine forme un léger résidu à la fin du test au cône (**Figure 48**), donc théoriquement, nous nous attendons à un taux de résidu inférieur à celui obtenu avec le C8SiP seul (4,29%) qui correspond à un C6SiP, or le taux résiduel obtenu est plus élevé (5,93%). Ceci est en accord avec l'aspect du résidu qui montre la formation d'une couche charbonnée, qui couvre la totalité de la surface de l'échantillon, plus épaisse et cohésive que celle obtenue avec le C8SiP seul, mais qui ne suffit pas pour donner un effet barrière.



Figure 48. Clichés photographiques des résidus C11Mélamine (à droite) et C11SiPm (à gauche).

Cette interaction potentielle entre le SiP et la mélamine dans la phase condensée a été également mise en évidence lors des observations MEB de la microstructure des résidus des tests au feu. Comme nous l'avons déjà observé dans le chapitre III, le résidu du C11SiP (**Figure 49**) se présente sous forme d'un réseau dense de particules sphériques bien agglomérées, alors qu'avec l'ajout de la mélamine, nous observons aussi cette agglomération de particules sphériques mais en présence de structures filamenteuses interconnectées et reliées à ce réseau de particules.

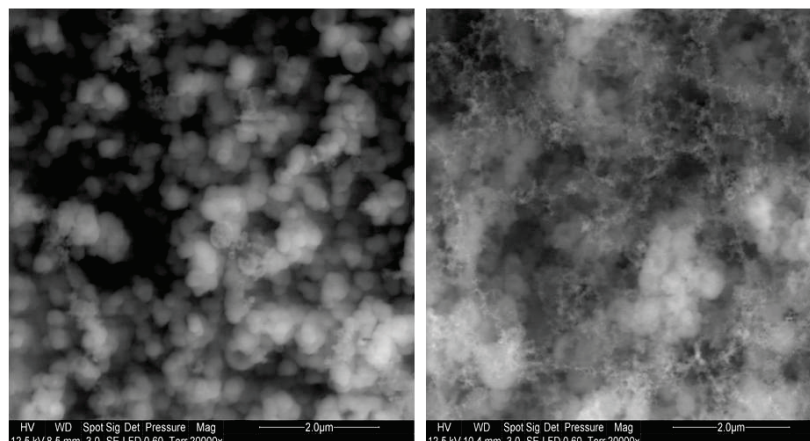


Figure 49. Clichés MEB des résidus C11SiP (à gauche), C11SiPm (à droite)

IV.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons observé que l'ajout de la mélamine au SiP conduit à une diminution de la température de début de décomposition et à la formation d'un résidu plus important. Au cône calorimètre, nous avons observé un effet barrière plus prononcée quand 15%*m* de mélamine sont combinées à 12%*m* de SiP.

Cependant à taux de charges constant, un effet barrière moins significatif a été observé pour la formulation C11SiPm par rapport à C11SiP, ceci est probablement reliée au fait que le taux de phosphore est trop faible pour favoriser la formation d'une structure charbonnée bien expansée et cohésive comme celle observée avec le mélange C11SiP.

L'inflammation de tous les composites a eu lieu plus tôt que celle du copolymère seul. Toutefois, un effet notable a été observé avec le taux et l'aspect du résidu formé au cône calorimètre, mettant en évidence une interaction possible entre la mélamine et le SiP dans la phase condensée. L'aspect chimique de cette interaction doit être étudié plus en détails...

V. Étude comparative du SiP par rapport à quelques composés commerciaux

Comme nous avons déjà observé dans la deuxième partie de ce chapitre, les composites à base du DOPO et de l'EXOLIT OP 1312 ont des propriétés retard au feu intéressantes. L'objectif

CHAPITRE IV : Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

principal de cette étude sera donc de comparer ces formulations avec le composite C11SiP, ceci nous permettra de situer la charge silico-phosphorée introduite par la voie *in situ* avec des composés phosphorés incorporés dans le polymère par la voie additive.

L'étude comparative du comportement au feu sera effectuée au PCFC et au cône calorimètre.

V.1. Essais au PCFC

La pyrolyse des trois composants a été étudiée sous atmosphère d'azote (**Figure 50** et **Tableau 22**). Tous les matériaux composites commencent à se dégrader plus tôt que le copolymère pur. Le matériau C11SiP se décompose entre 310 et 465°C en deux étapes. Avec l'ajout de 0,94%m de Si et 0,96%m de P, le pic du HRR diminue d'environ 55%. La valeur du THR a été également diminuée d'environ 7,1% avec l'addition du SiP.

Le mélange C10DOPO commence à se décomposer légèrement avant le C11SiP, dans la même plage de température et en deux étapes également. Le pic du HRR diminue d'environ 43%, mais par contre la valeur du THR est très peu réduite (2,6%). En effet, le DOPO fait peu charbonner et réagit principalement en phase gaz par inhibition de la flamme or les conditions utilisées au PCFC assurent une combustion complète, donc l'inhibition de flamme est annulée.

Le mélange C12EXOLIT est le composé le plus stable parmi les trois, sa dégradation commence à 433°C en une seule étape. Cependant, le PHRR et la valeur du THR baissent d'environ 29% et 4% respectivement, ceci est dû au fait que l'Exolit agit principalement par effet barrière et cet effet n'est pas observable au PCFC, donc la performance de l'Exolit est sous-estimée au PCFC.

Tableau 22. Grandeurs mesurées au PCFC du Cop-PA et des composites C11SiP, C10DOPO et C12EXOLIT.

Echantillon	Teneur mesurée en P (%m)	PHRR (W/g)	Tpic (°C)	THR (kJ/g)
Cop-PA	-	618	458	26,9
C11SiP	0,96	279	414	25,0
C10DOPO	1,44	353	407	26,2
C12EXOLIT	1,36	438	433	25,8

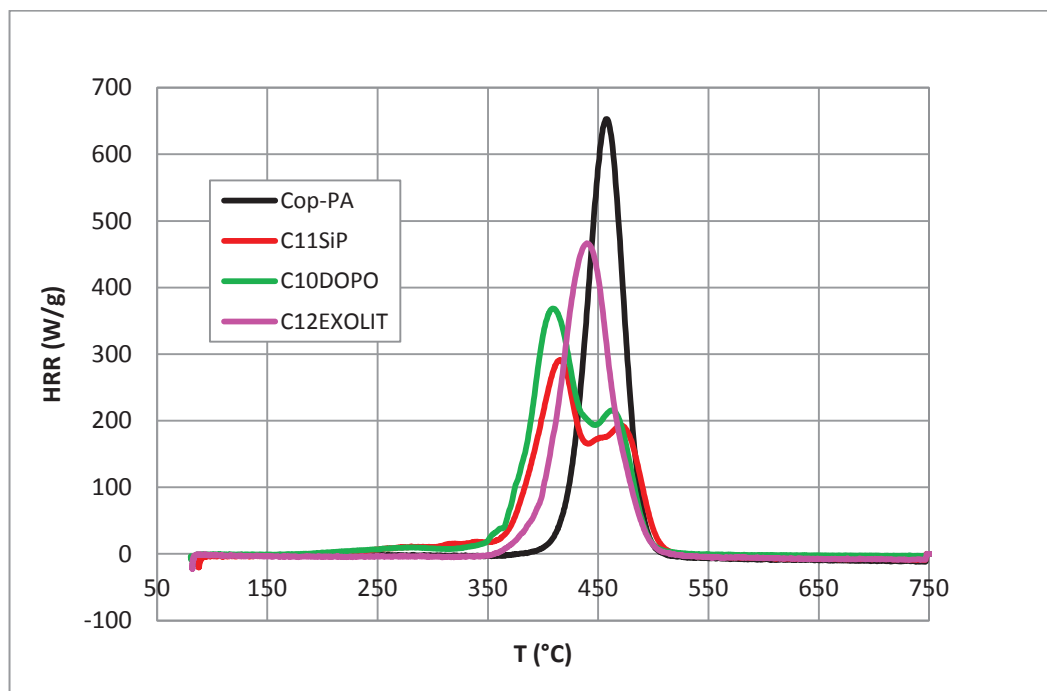


Figure 50. Profils des courbes HRR du Cop-PA et des composites C11SiP, C10DOPO et C12EXOLIT obtenues au PCFC.

V.2. Essais au cône calorimètre

Les courbes de débit calorifique en fonction du temps présentées sur la **Figure 51** montrent que l'ignition de tous les composites à base des produits phosphorés a lieu plus tôt que celle du copolymère seul. Les valeurs moyennées du TTI dans le tableau ci-dessous montrent que l'ignition du C10DOPO et du C12EXOLIT a lieu 10 à 12s plus tard que le C11SiP. Le pic du HRR, la chaleur totale dégagée ainsi que les valeurs de l'EHC ont été réduites avec tous les composites. La baisse importante d'environ 26% de la valeur EHC ainsi que le faible taux de résidu du C10DOPO suggère un mécanisme important dans la phase gaz. Cette hypothèse sera étudiée ultérieurement en calculant l'efficacité de combustion.

CHAPITRE IV : Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

Tableau 23. Résultats au cône calorimètre du Cop-PA et des composites C11SiP, C10DOPO et C12EXOLIT.

Echantillon	%mesuré en P (%m)	TTI (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	EHC (kJ/g)	Résidu (%m)
Cop-PA	-	77	886	140,1	29,57	0,63
C11SiP	0,96	34	385	111,5	25,8	8,17
C10DOPO	1,44	55	447	104	22,0	2,10
C12EXOLIT	1,36	56	345	121,6	26,0	4,24

Comme nous l'avons déjà observé, les courbes HRR des composites C10DOPO et C12EXOLIT présentent un palier, ce qui signifie que l'émission des gaz a été stabilisée au cours du temps lors de l'essai au cône. L'allure de la courbe HRR observée pour le C11SiP montre un effet barrière très important, les valeurs HRR diminuent avec le temps jusqu'à l'extinction du matériau, caractéristique des matériaux capables de charbonner.

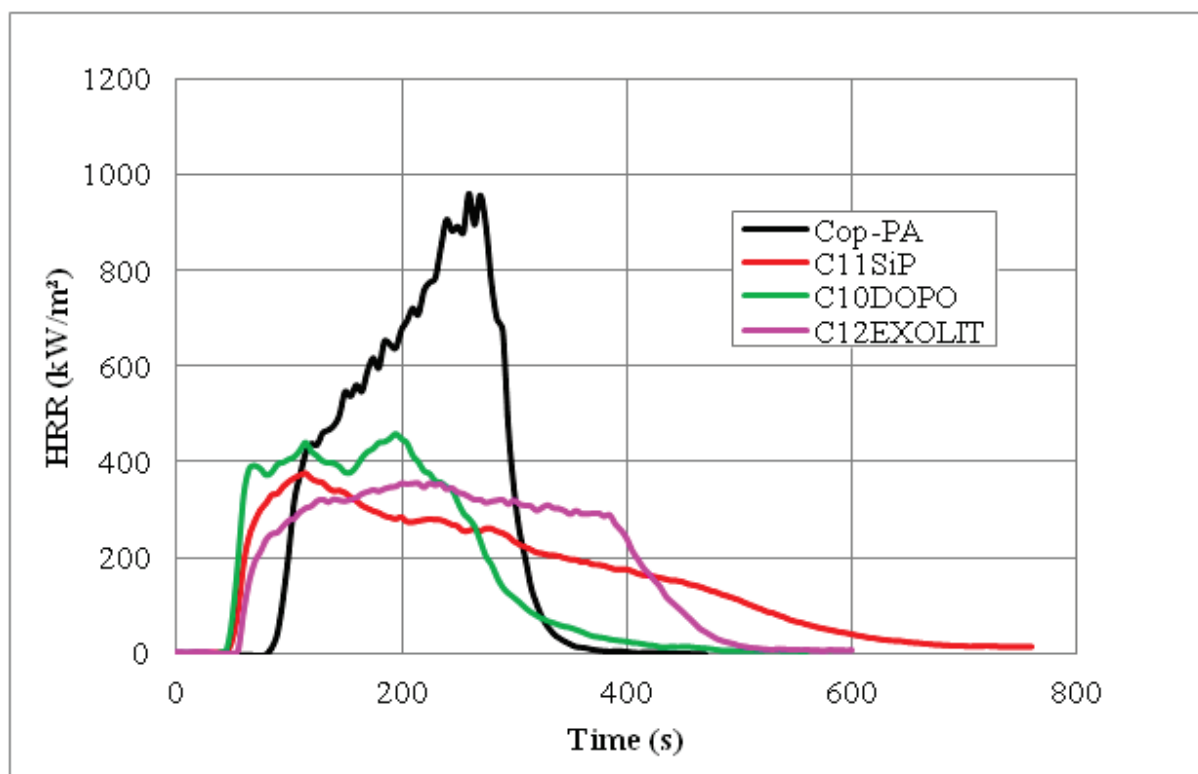


Figure 51. Courbes de débit calorifique en fonction du Cop-PA et des composites C11SiP, C10DOPO et C12EXOLIT obtenues pour un flux de 50KW/m².

CHAPITRE IV : Synthèse *in situ* de charges silico-azotées et étude de synergies possibles entre composés phosphorés et azotés sur le comportement au feu du Copolymère PA66/PA6

Les analyses élémentaires des résidus obtenus à partir du cône calorimètre ainsi que les données de l'efficacité de combustion sont présentées dans le **Tableau 24**. Nous avons déjà déduit le mode d'action du SiP ; le phosphore ne participe pas d'une manière significative dans la phase gaz, mais plutôt dans la phase condensée en favorisant le charbonnement et le silicium de son côté, favorise la stabilité de ce char.

Tableau 24. Analyses élémentaires des résidus et données de l'efficacité de combustion.

Echantillon	%m du P (échantillon)	%m du P (résidu)	Perte de masse (ATG)	THR (kJ/g)	EHC _{PCFC} (kJ/g)	EHC _{Cône} (kJ/g)	χ
Cop-PA	-	-	0,979	26,9	27,48	29,28	1,06
C11SiP	0,96	0,60	0,933	25,0	26,79	25,86	0,96
C10DOPO	1,44	0,08	0,968	26,2	27,07	22	0,81
C12EXOLIT	1,36	0,83	0,950	25,8	27,15	26	0,96

Cependant, l'analyse du résidu C10DOPO nous montre que la plus grande partie du phosphore est consommée durant la combustion. En plus, en présence du DOPO, la valeur de l'efficacité de combustion est réduite à 0,81 ce qui suggère que le DOPO agit principalement dans la phase gaz (inhibition de la flamme). L'analyse du C12EXOLIT, montre que 60% du phosphore reste dans la phase condensée. La valeur de l'efficacité de combustion est légèrement inférieure à 1, ce qui signifie que la combustion est quasi complète. Ce qui prouve que le phosphore de l'EXOLIT agit dans la phase condensée.

V.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons pu constater que l'ajout du DOPO dans une matrice copolymère de PA66 conduit à des propriétés retard au feu intéressantes. Son mécanisme d'action principal est dans la phase gaz, alors que celui de l'Exolit OP 1312 est dans la phase condensée. Nous avons également observé que le meilleur effet barrière au cône calorimètre est obtenu avec le composite généré *in situ*, C11SiP.

Ces observations nous permettent de déduire que finalement les performances au cône calorimètre des composites générés *in situ* sont bien comparables à celles obtenues avec d'autres composés phosphorés par la voie additive.

VI. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons déterminé en premier que les réactions d'hydrolyse-condensation des précurseurs silico-azotés ont eu lieu dans l'extrudeuse par la RMN du solide du ^{29}Si .

L'ajout du TTPI entraîne une diminution de T_{onset} . L'étude au cône calorimètre a montré une diminution du PHRR avec la formation d'un résidu sous forme d'îlots. Enfin, l'inflammation des composites à base de TTPI a eu lieu plus tôt que celle du Cop-PA seul.

Dans la partie suivante concernant les composites à base de SiN, les résultats au cône calorimètre ont montré que l'ajout du précurseur SiN seul, ne semble pas être intéressant vis-à-vis de la stabilité thermique et le comportement au feu du matériau. Une synergie entre le SiN et le DOPO semble apparaître concernant la stabilité thermique et la formation d'un résidu plus important en analyse thermogravimétrique sous air. Cette synergie a été également observée au niveau du cône calorimètre par l'apparition d'une couche bien expansée jouant le rôle d'un effet barrière. Il sera intéressant d'étudier plus en détails les interactions entre le SiN et le DOPO... Par ailleurs, une interaction non favorable a été observée au cône avec le mélange SiN et Exolit OP1312, en dépit d'un taux de résidu important observé en analyse thermogravimétrique sous air et au cône calorimètre.

Ensuite nous avons observé que l'ajout de la mélamine au SiP conduit à une diminution de T_{onset} et à la formation d'un résidu plus important. Avec le mélange C11SiPm, un effet important a été observé avec le taux et l'aspect du résidu formé au cône calorimètre, mettant en évidence une interaction possible entre la mélamine et le SiP dans la phase condensée. Probablement, une analyse plus détaillée en RMN pourrait nous renseigner sur la nature de cette interaction possible entre ces deux composants...

Enfin, nous avons pu constater que l'ajout du DOPO dans une matrice copolymère de PA66 conduit à des propriétés retard au feu intéressantes selon un mécanisme d'action principalement dans la phase gaz, alors que l'Exolit OP 1312 agit dans la phase condensée. Nous avons également observé que le meilleur effet barrière au cône calorimètre et les meilleures propriétés feu sont obtenus avec le composite généré *in situ*, C11SiP.

VII. Références bibliographiques

- [1] Watson H, Norstrom AEE, Matisons JG, Root A, Rosenholm JB. Deposition of amine functional silanes onto E-glass fibres, an NMR study. *J Adhes Sci Technol*. 2001;15:1103-17.
- [2] Zhang WH, Zhang XN, Hua Z, Harish P, Schroeder F, Hermes S, et al. Synthesis, bifunctionalization, and application of isocyanurate-based periodic mesoporous organosilicas. *Chem Mater*. 2007;19:2663-70.
- [3] Dabrowski F, Bourbigot S, Delobel R, Le Bras M. Kinetic modelling of the thermal degradation: of polyamide-6 nanocomposite. *European Polymer Journal*. 2000;36:273-84.
- [4] Markowitz M, Schoen P, Kust P, Gaber B. Surface acidity and basicity of functionalized silica particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999;150:85-94.
- [5] Burleigh MC, Markowitz MA, Spector MS, Gaber BP. Direct synthesis of periodic mesoporous organosilicas: Functional incorporation by co-condensation with organosilanes. *J Phys Chem B*. 2001;105:9935-42.
- [6] Kang T, Park Y, Choi K, Lee JS, Yi J. Ordered mesoporous silica (SBA-15) derivatized with imidazole-containing functionalities as a selective adsorbent of precious metal ions. *J Mater Chem*. 2004;14:1043-9.
- [7] Gadenne B, Hesemann P, Moreau JJE. Supported ionic liquids: ordered mesoporous silicas containing covalently linked ionic species. *Chem Commun*. 2004:1768-9.
- [8] Prado LASdA, Karthikeyan CS, Schulte K, Nunes SP, de Torriani IL. Organic modification of layered silicates: structural and thermal characterizations. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005;351:970-5.
- [9] Brochier Salon M-C, Bardet M, Belgacem M. Solvolysis-hydrolysis of N-bearing alkoxysilanes: Reactions studied with ^{29}Si NMR. *Silicon Chem*. 2008;3:335-50.
- [10] Brochier Salon M-C, Bayle P-A, Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem MN. Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;312:83-91.
- [11] Brochier Salon M-C, Belgacem MN. Hydrolysis-Condensation Kinetics of Different Silane Coupling Agents. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2011;186:240-54.

- [12] Levchik SV, Weil ED. A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants. *Journal of Fire Sciences*. 2006;24:345-64.
- [13] Liu YL. Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac. *Polymer*. 2001;42:3445-54.
- [14] Perez RM, Sandler JKW, Altstadt V, Hoffmann T, Pospiech D, Artner J, et al. Effective halogen-free flame retardancy for a monocomponent polyfunctional epoxy using an oligomeric organophosphorus compound. *J Mater Sci*. 2006;41:8347-51.
- [15] ScharTEL B, Braun U, Balabanovich AI, Artner J, Ciesielski M, Doring M, et al. Pyrolysis and fire behaviour of epoxy systems containing a novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-(DOPO)-based diamino hardener. *European Polymer Journal*. 2008;44:704-15.
- [16] Shieh JY, Wang CS. Effect of the organophosphate structure on the physical and flame-retardant properties of an epoxy resin. *J Polym Sci Pol Chem*. 2002;40:369-78.
- [17] Rakotomalala M, Wagner S, Doring M. Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications. *Materials*. 2010;3:4300-27.
- [18] Schmitt E. Phosphorus-based flame retardants for thermoplastics. *Plastics, Additives and Compounding*. 2007;9:26-30.
- [19] Lao SC, Koo JH, Moon TJ, Londa M, Ibeh CC, Wissler GE, et al. Flame-retardant polyamide 11 nanocomposites: further thermal and flammability studies. *Journal of Fire Sciences*. 2011;29:479-98.
- [20] ScharTEL B, Weiss A. Temperature inside burning polymer specimens: Pyrolysis zone and shielding. *Fire and Materials*. 2010;34:217-35.
- [21] Alongi J, Colleoni C, Rosace G, Malucelli G. Phosphorus- and nitrogen-doped silica coatings for enhancing the flame retardancy of cotton: Synergisms or additive effects? *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98:579-89.

CHAPITRE V:

Publication 2: “Synthesis of a new organophosphorous alkoxysilane precursor and its effect on the thermal and fire behaviour of a PA66/PA6 copolymer”

I. Objectifs:

Les résultats des tests au feu du chapitre III ont montré que les composites à base de SiP présentent des propriétés retard au feu très intéressantes. La seule problématique était l'inflammation plus rapide de ces mélanges. Nous avons montré que cela était dû à la présence de l'éthanol et de l'éthylène. Nous avons également constaté que la libération de l'éthène, qui est un gaz hautement inflammable, est due d'une part à la déshydratation de l'éthanol à des températures élevées et d'autre part à un réarrangement du composé phosphoré.

Afin de s'affranchir de la formation de l'éthène à partir du réarrangement du groupement phosphoré, notre nouvel objectif sera d'étudier un nouveau système de précurseur silico-phosphoré (Si-P).

Aux vues des résultats obtenus dans le chapitre IV avec l'ajout du DOPO, nous avons voulu par la suite substituer la structure du groupe phosphoré du SiP par la structure du DOPO afin de surmonter la seule problématique des composites.

Dans ce chapitre, nous présenterons en premier lieu le protocole de synthèse du nouveau précurseur dénommé SiDOPO. Une analyse structurale en RMN du liquide du ^1H , ^{31}P et du ^{29}Si complètera cette première partie. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus par RMN du liquide pour le suivi cinétique des réactions d'hydrolyse-condensation dans un milieu modèle à 30°C. L'étude sera menée sur le précurseur SiDOPO en présence de la HMDS comme référence interne.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la stabilité thermique sous hélium et sous air des composites à base du SiDOPO préparés par extrusion réactive.

Enfin, nous introduirons les résultats du comportement au feu obtenus par un microcalorimètre de combustion (PCFC) et un cône calorimètre. L'étude cherchera à définir à la fois le mode d'action du SiDOPO et son rôle dans les deux phases gazeuse et condensée.

Ces résultats seront présentés sous forme d'une publication qui sera soumise en octobre 2014.

Synthesis of a new organophosphorous alkoxysilane precursor and its effect on the thermal and fire behaviour of a PA66/PA6 copolymer

Article soumis en octobre 2014 au journal: European Polymer Journal

J.Sahyoun¹, V. Bounor-Legaré¹, L.Ferry², R. Sonnier², F. Da Cruz-Boisson³, F. Melis¹, A. Bonhommé⁴, P. Cassagnau¹

¹ Université de Lyon, Université de Lyon 1, CNRS UMR 5223, IMP@Lyon 1, 15 Boulevard Latarjet, F-69622 Villeurbanne, France.

² Centre de Recherche C2MA, École des Mines d'Alès, 6 Avenue de Clavières, F-30319, Alès, France.

³ INSA de Lyon, IMP@INSA, UMR CNRS 5223, 20 Avenue Albert Einstein, Bat J. Verne, Villeurbanne, F-69621, France.

⁴ Université de Lyon, Université de Lyon 1, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, CNRS, ENS-Lyon, 5 Rue de la Doua, F-69100, Villeurbanne, France.

ABSTRACT

A new silicophosphorylated filler was generated *in situ* in a molten PA66 copolymer during extrusion process with the aim to improve the fire behaviour of the matrix. The filler was obtained in one step via hydrolysis-condensation reactions of SiDOPO precursor. The synthesis of the precursor is reported and characterized by NMR. A ²⁹Si NMR study of SiDOPO hydrolysis-condensation reactions in N-methylacetamide (NMA) solvent was also conducted. Thermal stability of Cop-PA/SiDOPO composites and the major degradation products were studied by thermogravimetric analysis coupled with Infrared spectrometry (TGA/FTIR). The Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter (PCFC) and cone calorimeter were used to investigate the fire behaviour of the composite. Results show that the nanocomposite exhibits a little earlier ignition but with a decrease around 33% of the peak of heat release rate (PHRR). The presence at low concentration of silicon (0.65%wt) and phosphorus (0.75%wt) promotes the formation of an expanded char layer that acts as a barrier. A reduction of about 18% in effective heat of combustion (EHC) values suggests an additional flame inhibition effect of phosphorus in the gas phase.

II. Introduction

Nanocomposites containing organic-inorganic domains obtained through sol-gel process are nowadays widely used as an alternative to the traditional path of dispersion by blending the fillers into the polymer. Hydrolysis-condensation reactions of alkoxysilane lead to the creation of a network based on silicon. For example, silica precursors such as tetraethoxysilane (TEOS) [1] or tetramethoxysilane (TMOS) [2] have been widely used in presence of polymer [3]. In addition, several studies showed that silicon is an element that has flame retardant properties [4, 5], but generally, the flame retardancy remains limited. Often, the latter is introduced in the presence of other functions such as phosphorus flame retardant groups. Several authors have already examined the phosphorus functionalization of silica, for enhancing the fire retardancy of polymers. The use of diethylphosphato-ethyltriethoxysilane (SiP) as silicophosphorated precursor was reported to be a good flame retardant for hybrid compositions due to the synergistic effect Si-P. For example, Chiang and al. [6] grafted alkoxysilane coupling agent on an epoxy resin in order to form covalent bonds between the matrix and the inorganic phase synthesized from TEOS and SiP. The values of the limiting oxygen index (LOI) were increased from 24 to 32% in the presence of the inorganic network. Alongi and al. [7] used the diethylphosphatoethyltriethoxysilane for preparing a phosphorus-silicate hybrid structure, by hydrolysis-condensation reactions, in order to increase the thermal stability and the fire properties of cotton. The cotton fabrics were impregnated with the hybrid sols. Two series of treated fabrics characterized by a different layer number consisting of 1-6 consecutive depositions were prepared with or without condensation catalyst (dibutyl tin diacetate, DBTA). Results showed that the presence of the coating decreased the cellulose decomposition temperature but, at the same time increased the rate of the residue. The flammability data showed that the hybrids prepared without DBTA have been able to enhance the total burning time and to form the highest residues after the test. But the time to ignition (TTI) was decreased in the presence of 3 or 6 layers; this was consistent with observations in TGA under air. Despite the reduction in TTI, the hybrid coatings were found to protect the cotton fabrics by reducing significantly the duration of the combustion and inhibiting the formation of volatile species. Concerning thermoplastic resins such as polyamide 6 (PA6), Theil and al. [8] studied the *in situ* generation of phosphorylated silica by sol-gel method within a PA6 matrix in the molten state during extrusion and its influence on the polymer fire

behaviour. Results have shown a significant decrease about 50% of the peak of heat of release rate and the formation of an important residue during cone calorimeter test with the addition of only 2.51%wt of silicon and 2.46%wt of phosphorus. Secondly, HRR curves were modified from pure PA6 to SiP based nanocomposites evidencing a change in the PA6 fire behaviour from non charring materials to thermally thick charring materials. However, the ignition of the SiP based composite occurred earlier than the PA6. This tendency was also observed in thermogravimetric analysis under air and was attributed to the catalytic effect of phosphorus compounds and was more pronounced with the SiP based nanocomposites. This decrease of the time to ignition was also observed for ethylene vinyl acetate EVA/SiP based composites [9]. This paper focuses on the functionalization of silica with a different phosphorylated group, by substituting the structure of the phosphorus group of SiP with a more stable structure such as 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene (DOPO) in order to try to overcome the only problem, which is the early ignition of the SiP based composites. DOPO group is a monofunctional phosphinate that shows a high reactivity toward the double C=C bond [10], high thermal stability and good water resistance. DOPO and its derivatives have been widely used for improving the flame retardancy of epoxy resins [11-13]. Zhang et al. [14] reported a new approach to the synthesis of phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). The reactions are first based on the addition reaction between the P-H group of DOPO and the C=C bond of vinyl triethoxysilane (VTES) and then on hydrolytic condensation of the DOPO-VTES in order to obtain DOPO-POSS that showed superior thermal stability comparing to common polymeric materials. Concerning the fire behaviour, Alongi and al. [15] used tetramethylorthosilicate as an inorganic precursor of the silica phase coupled with DOPO as a flame retardant. The deposited coating on the cotton fabric favored the char formation and hindered the evolution of volatile species. The most interesting observation was that the time to ignition value was not affected by the presence of the deposited coating CO-Si-DOPO. Hu and al. [16] synthesized poly(DOPO-VTES) for polycarbonate (PC). The Tonset (defined as the temperature at which 5% weight loss occurs) and the residue under nitrogen atmosphere increased with the addition of 5% of poly(DOPO-VTES), which is associated with the good thermal stability of poly(DOPO-VTES). LOI values increased with the poly(DOPO-VTES) contents from 24.3 to 32.8% with PC/5%P(DOPO-VTES). In another work, Wei and al. [17] studied the co-condensation of VTES and TEOS in the presence of poly(ethyleneglycol)-B-poly(propyleneglycol)-B-

poly(ethyleneglycol) (P123) surfactants followed by DOPO modification for enhancing the fire retardancy of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene (PC/ABS). Results showed that the addition of 2%wt of DOPO-grafted hybrid mesoporous silica (DM) in PC/ABS increased the LOI values from 23 to 25%. A little reduction (5°C) of the Tonset was also observed under nitrogen atmosphere, which did not change the thermal degradation process. Concerning the fire performance, a reduction about 10% of the heat release rate was observed with the addition of 2%wt of DM. Furthermore, the TTI was slightly increased from 50 to 55s. Lately, Qian and al. [18] prepared novel organic/inorganic epoxy hybrids containing DOPO and silica synthesized by *in situ* polymerization. The sol-gel and thermocuring processes were employed to incorporate the DOPO-VTS (vinyltrimethoxysilane) into the structure of epoxy resins. The LOI of the epoxy/DOPO-VTS hybrids increased from 22.5 to 32% and the hybrids containing 15 %wt of DOPO-VTS can reach V-0 rate in UL94 vertical test.

These observations on the relatively good thermal stability of SiDOPO are very encouraging. Thereby, the aim of this paper is to study the influence of the new precursor called SiDOPO from VTES and DOPO on the thermal and fire behaviour of a PA66 copolymer. In first step, we report the synthesis and the NMR characterization of the SiDOPO precursor. A ^{29}Si NMR study of SiDOPO hydrolysis-condensation reactions in N-methylacetamide (NMA) solvent is also conducted. Afterwards, the precursor is injected *in situ* in the molten copolymer during the extrusion process. The phosphorylated silica filler is generated *in situ* via hydrolysis-condensation reactions during melt extrusion in one step without adding solvents.

Furthermore, the thermal properties and the major degradation products of the prepared composite are studied. Fire performances are based on pyrolysis combustion flow calorimeter and cone calorimeter tests.

III. Experimental

III.1. Materials

PA66/PA6 (90:10 %wt) copolymer denoted Cop-PA was kindly provided by Solvay group under the trade name STABAMID 25 RS 5 S2. Vinyl triethoxysilane (VTES, $\geq 98\%$) and azobisisobutyronitrile (AIBN, 98%) were purchased from Sigma-Aldrich (France). 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene (DOPO) was obtained from ABCR Gelest (Germany). Tetrahydrofuran (THF, anhydrous) was purchased from Carlo Erba Reagents (France). All materials were used without further purification.

III.2. Synthesis of SiDOPO

The synthesis of the organophosphorous alkoxysilane precursor was conducted according to the following procedure with a molar ratio of DOPO:VTES:AIBN of 1:1.5:0.05. First of all, 5g (0.0231mol) of DOPO were added to a round bottom two-necked flask with a magnetic stirrer and a reflux condenser under nitrogen atmosphere at 80°C. The product was dried for several minutes before adding 25mL of THF. Once soluble, 6.6g (0.0346 mol) of VTES were introduced and the solution was stirred for 15min. Finally, 0.19g (0.0012mol) of AIBN were slowly added to the solution. The temperature was held at 80°C for 10h. The obtained light yellow liquid precursor was purified by rotary evaporation at 160°C in order to remove any excess of solvent or VTES.

III.3. Sample preparation

Cop-PA pellets were dried 48 h at 80°C under vacuum prior to use. The composites were prepared by melt blending in a corotating twin screw extruder (Leistritz LSM model, diameter 30 mm, L/D 34) operating at 250°C. The pellet feed rate was set at 3 kg/h with a screw rotation speed of about 150rpm. The SiDOPO precursor was added into the matrix in the molten state at a constant flow rate using an external liquid pump.

Table 1. Composition of the SiDOPO composite prepared through the extrusion process.

Materials	SiP content (%wt)	measured %wt of Si ^(a)	measured %wt of P ^(a)	Ratio P/Si
C10SiDOPO	10	0.65	0.75	1.15

(b) Determined by elemental analysis.

For the cone calorimeter test, the extrudates were granulated into pellets and then injected into a mold at about 270°C to form samples with dimensions of about (100 x 100 x 4)mm³. The injection molding machine is a Krauss Maffei, (KM50 / 180CX model) characterized by a screw diameter of 28 mm and a ratio L/D= 25.

III.4. Measurements

NMR study

The synthesized SiDOPO precursor was observed by ¹H, ²⁹Si and ³¹P NMR in deuterated chloroform (CDCl₃). Spectra were recorded with a 5 mm BBFO+ probe on a Bruker AVANCE III spectrometer operating at 400.1 MHz for ¹H, 79.5 MHz for ²⁹Si and 162.0 MHz for ³¹P. Chemical shifts values are given in ppm according to internal tetramethylsilane (TMS) standard.

Sol-gel reactions were studied in alkoxysilane/NMA/deionized water systems. The N-methylacetamide (NMA) was used as a model medium because its structure comprises the repeating unit of the polyamide chain. The lock signal was provided with an internal coaxial tube of DMSO-d₆. ²⁹Si NMR spectra were obtained at 79.5 MHz on a Bruker AVANCE II spectrometer with a 10mm Selective ²⁹Si probe. Hexamethyldisilane was used as an additional calibration substance since its signal remains constant throughout the experiment. Chromium acetylacetonate Cr(acac)₃ was added to shorten the ²⁹Si spin-lattice relaxation time. Experiments were carried out at 30°C. Spectra were recorded with inverse gated proton decoupling, a 70° pulse angle and 11s recycling time to allow a quantitative analysis. 128 scans were recorded for each spectrum. Uncertainty of the measurements was estimated to be ±5%. The reaction times were determined by the initial time of the measurements even though some evolution may occur during acquisitions especially if the hydrolysis-condensation reactions occur rapidly.

CHAPITRE V: Publication 2: “Synthesis of a new organophosphorous alkoxysilane precursor and its effect on the thermal and fire behaviour of a PA66/PA6 copolymer”

The reaction mixture was prepared by introducing first the organophosphorous alkoxysilane precursor in a 10 mm tube. Then NMA, HMDS and $\text{Cr}(\text{acac})_3$ were added (Silane/NMA/HMDS/ $\text{Cr}(\text{acac})_3$ molar ratio: 1/20/0.1/0.03). The mixture was stirred and the first recorded spectrum is t_0 . Finally, the beginning of the kinetics is indicated by the addition of water which initiates the hydrolysis reaction then the first spectrum recorded after the addition of the water is t_1 .

In the literature [19], classical notation is T for silicon containing three oxygen bridging atoms. This notation is completed by i and j indices (T^{ij} $i, j=0, 1, 2$ or 3) where i is the number of oxo Si-O-Si bonds and j is the number of hydroxy functions.

Characterization of thermal decomposition

Thermogravimetric experiments were performed using a SDT Q600 TGA from TA Instruments. The samples were heated in open alumina pans from room temperature up to about 750°C at a heating rate of 10°C/min under nitrogen or synthetic air flow of 25 mL/min. Reported data are T_{onset} at which the formulation displays 5 %wt weight loss, T_m at which the decomposition rate is the highest and the amount of residue at 700°C.

TG coupled Infrared spectroscopy was conducted in order to identify evolved decomposition products. For this purpose a Q50 thermogravimetric analyzer (TA Instruments) was coupled to a Nicolet Nexus spectrometer with an MCT detector. The temperatures of the transfer line and the gas cell were maintained at 240°C. The infrared spectrometer was operated at an optical resolution of 4 cm^{-1} . Experiments were performed under nitrogen or air with a gas flow rate of 90 mL/min. The samples (about 10 mg) were heated in open alumina pans, from 30°C up to about 700°C at a heating rate of 5°C/min. Components identification was based on characteristic peaks and by subtraction of recognizable products (such as water, ...), evolution profiles were also plotted in terms of time or temperature.

Pyrolysis combustion flow calorimeter (PCFC) analyses were performed on a Fire Testing Technology (FTT) apparatus. Samples around 2-3 mg were heated from 85°C up to 750°C at a heating rate of 1°C/s under nitrogen flow. The degradation products are then collected in a second chamber (combustor) maintained at 900°C in the presence of oxygen (N_2/O_2 mixture 80/20). In this room and at this temperature, the complete combustion of the pyrolysis gases takes place. Reported values such as Heat Release Rate (HRR), peak of Heat Release Rate

(PHRR) are measured as a function of temperature of pyrolysis. The HRR value is calculated from oxygen consumption according to the principle of Huggett [20], which explains that for organic compounds, the heat of combustion is proportional to the amount of oxygen required for combustion; i.e. 13.1kJ/g of oxygen consumed. The heat release capacity (HRC) is calculated as the ratio of PHRR/heating rate. HRC is an intrinsic flammability parameter of a material which is supposed to be a good predictor of the larger scale fire behaviour. The uncertainties in measurements for the apparatus are about 5%.

Characterization of fire behaviour

The combustion behaviour of materials was investigated using a cone calorimeter (CC) supplied by FTT company. Experiments were carried out at an irradiance of 50kW/m² according to ISO 5660 standard. The distance between the cone heater and the sample was 25 mm. Time to ignition (TTI, s), Time to flame out (TTF, s), Total Heat Release (THR, MJ/m²), peak of heat release rate (PHRR, kW/m²), Effective Heat of Combustion (EHC, kJ/g), and the percentage of the residue (%) were measured. The value of HRR is also calculated from the oxygen consumption according to the principle of Huggett [20]. To ensure significant and reproducible data, experiments were repeated several times. The uncertainties in measurements for the apparatus are about 15%.

Morphology study

The morphological study of the composite and of the residual layer formed during sample degradation in cone calorimeter test was performed using a scanning electron microscope FEI Quanta 200 SEM equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer. Images were obtained under high vacuum at a voltage of 12.5 kV. For samples preparation, composites are placed in liquid nitrogen for a few minutes before the cryofracture. The samples are then coated with a thin layer of carbon prior to using in the SEM to prevent charging under the electron beam, while the residue is stuck to a sample holder with a thin silver layer.

Elemental analysis

Elemental analysis was conducted at the Institut des Sciences Analytiques (ISA, CNRS). Silicon and Phosphorus contents were determined by ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer).

IV. Results and discussion

IV.1. NMR characterization of SiDOPO

^1H NMR spectrum of SiDOPO precursor is shown in **Figure 1**. The emergence of the following chemical shifts: 0.68-0.85 ppm and 1.98-2.06 ppm corresponding to Si-CH₂ and P-CH₂ methylene protons respectively, evidenced that organophosphorous alkoxysilane precursor has been successfully synthesized. The split of methyl (A and A') [14] and methylene (B and B') signals were probably due to the partial formation of SiDOPO dimer. We found that the minor proton signal around 3.8 ppm belongs to unidentified ethoxysilane groups of a different structure than SiDOPO. The signal at 8.74 ppm was found to be one half of the doublet assigned to the proton P-H [21] of unreacted DOPO. No significant peaks for Si-CH=CH₂ protons corresponding to unreacted VTES were observed (5.9-6.1 ppm).

Furthermore the ^{31}P spectrum (**Figure 2**) showed two main signals at 14.69 and 39.65 ppm assigned to the unreacted phosphorous of DOPO and linked phosphorous in SiDOPO respectively. From ^1H NMR spectrum, the amount of unreacted DOPO was about 13%. ^{29}Si NMR (in CDCl₃, not shown here) characteristic signal of the pure SiDOPO was a doublet at -47.9 with a coupling constant $J_{\text{Si-P}} = 36$ Hz which characterization is relatively similar to the one observed for diethylphosphatoethyltriethoxysilane (SiP) precursor in the literature [22, 23].

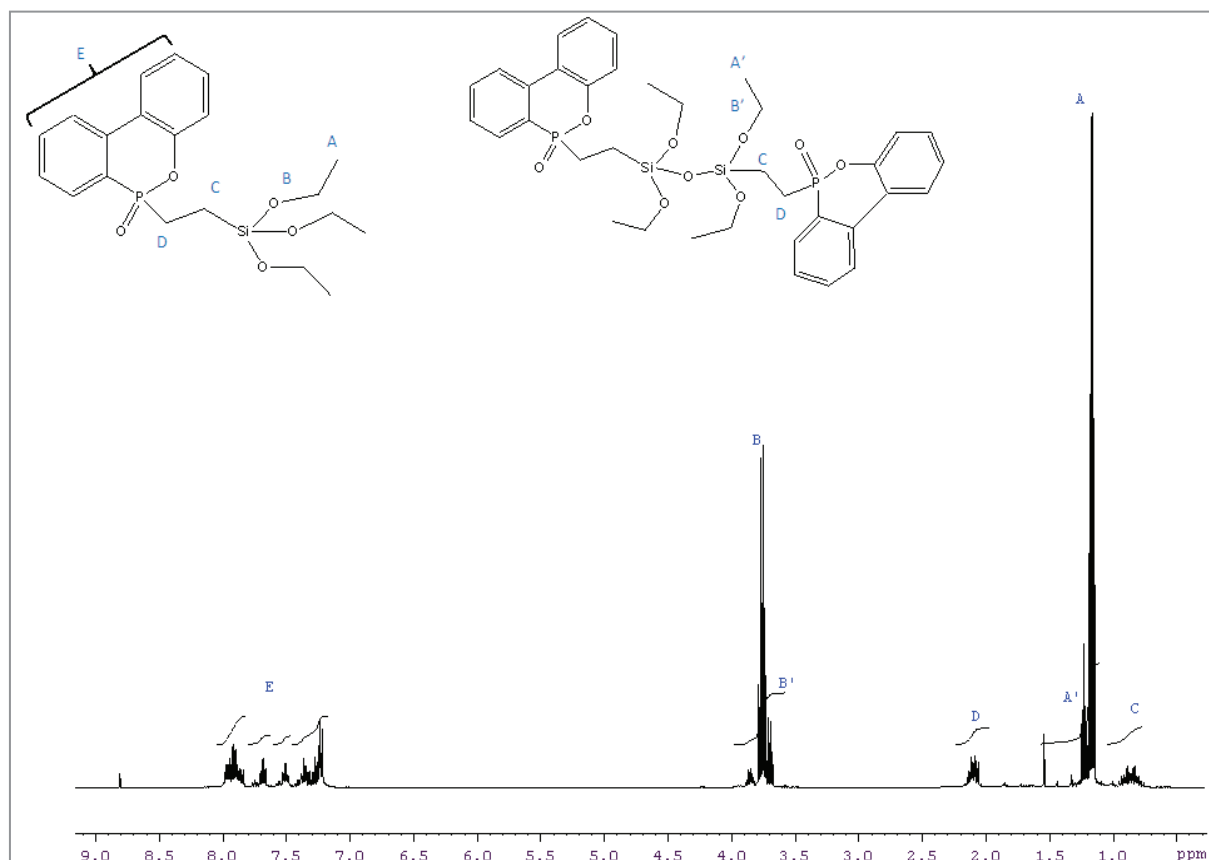


Figure 1. ^1H NMR spectrum (CDCl_3 , 27°C) of SiDOPO precursor.

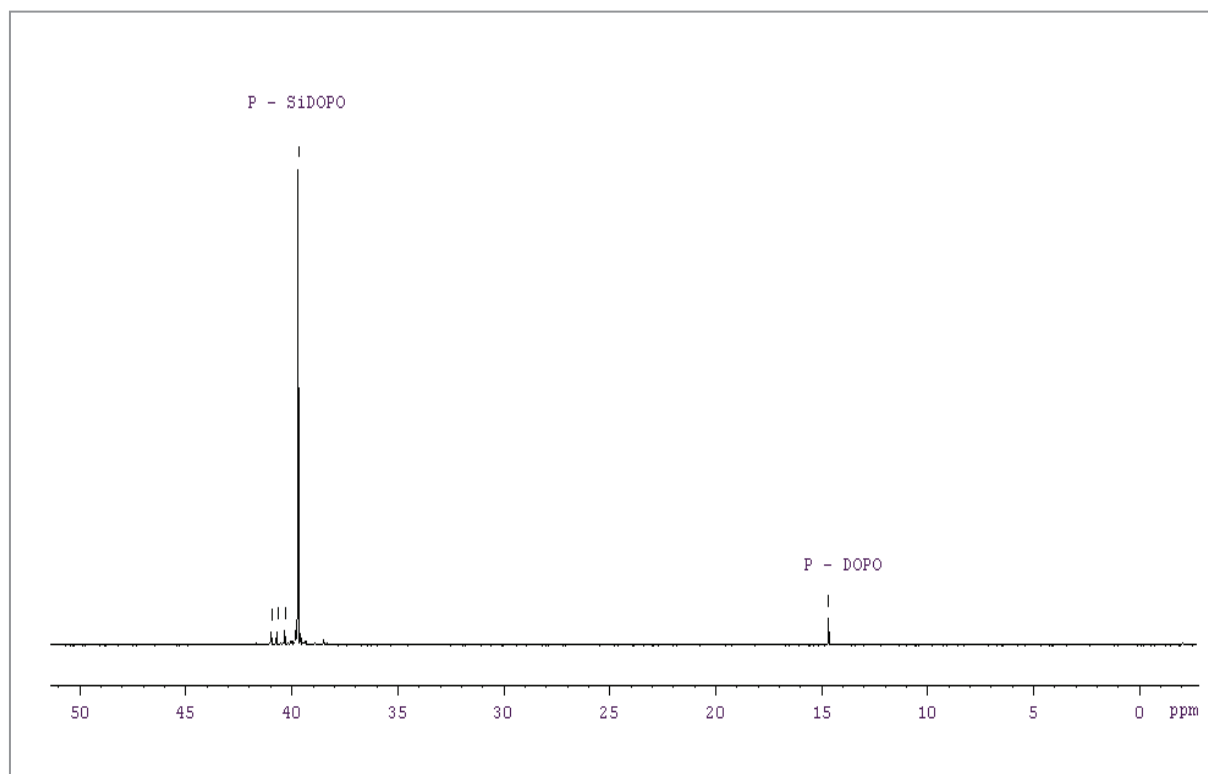


Figure 2. ^{31}P NMR spectrum (CDCl_3 , 27°C) of SiDOPO precursor.

IV.2. ^{29}Si NMR study of SiDOPO hydrolysis-condensation reactions in NMA solvent

The reaction mixture SiDOPO/NMA/HMDS/ $\text{Cr}(\text{acac})_3$ was first analyzed. A zoom of the ^{29}Si NMR spectrum before the addition of water is shown in **Figure 3**. The singlet at -20.1 ppm assigned to silicon from HMDS was not shown here. Two doublets were observed at -48.3 and -46.1 ppm corresponding to SiDOPO monomer (T^{00}) and its first hydrolyzed species (T^{01}) respectively. The signals were slightly shielded (about 0.4 ppm) compared to those observed in CDCl_3 , due to the presence of NMA.

Small signals were observed around -45.7, -46.8 and around -55 ppm. These signals were not attributed; they are probably due to the formation of side products from the synthesis of SiDOPO. Moreover, the doublet around -55 ppm was not attributed to condensed species since the coupling constant was in the order of 46 Hz.

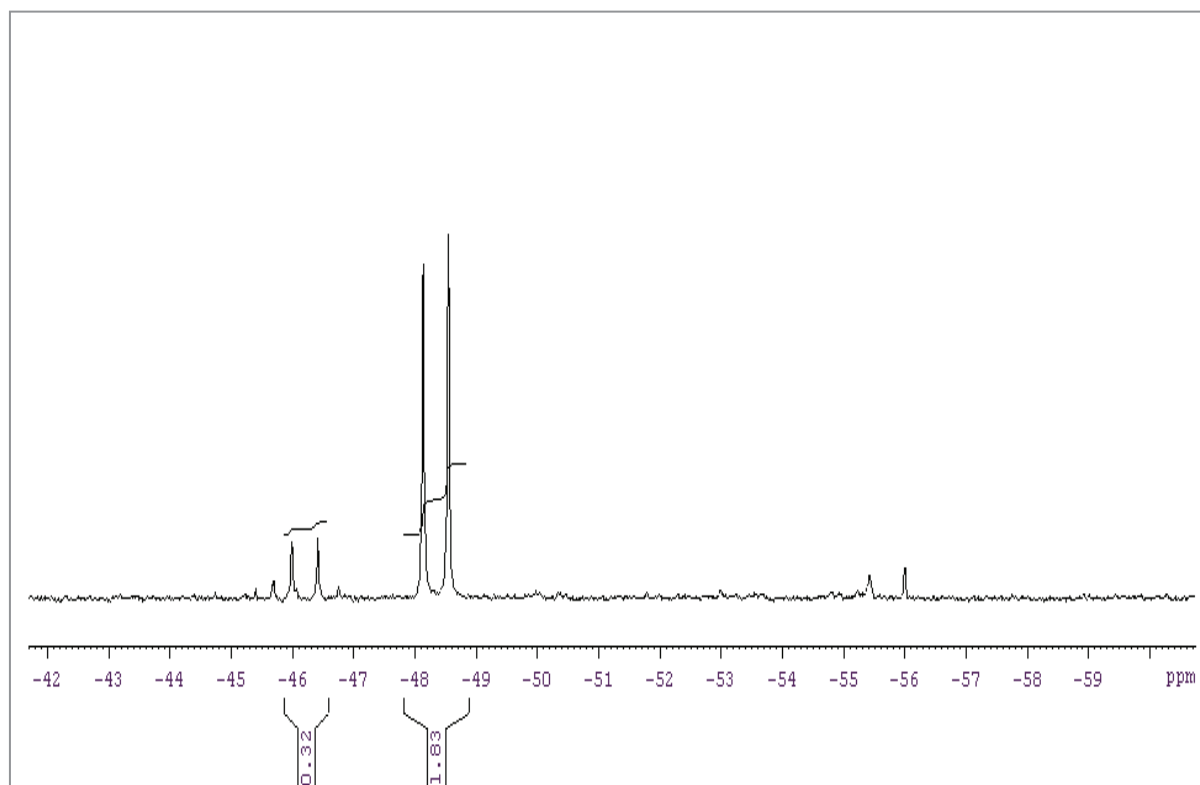


Figure 3. ^{29}Si NMR spectrum (NMA, 27°C) of SiDOPO before addition of water.

Figure 4 shows a comparison of the observed signals in NMA at different reaction times after the addition of water (SiDOPO/water: 1/5). After 1h14min (1), the signals observed at -48.3 and -46.1 ppm disappeared and four new doublets centered at -43.5, -51.5, -51.8 and -60.5 ppm appeared indicating that the monomer was completely transformed to hydrolyzed and condensed species. In greater detail, the first doublet at -43.5 ppm was assigned to the second (T^{02}) hydrolyzed species. No spectral signature was observed for the third (T^{03}) hydrolyzed specie.

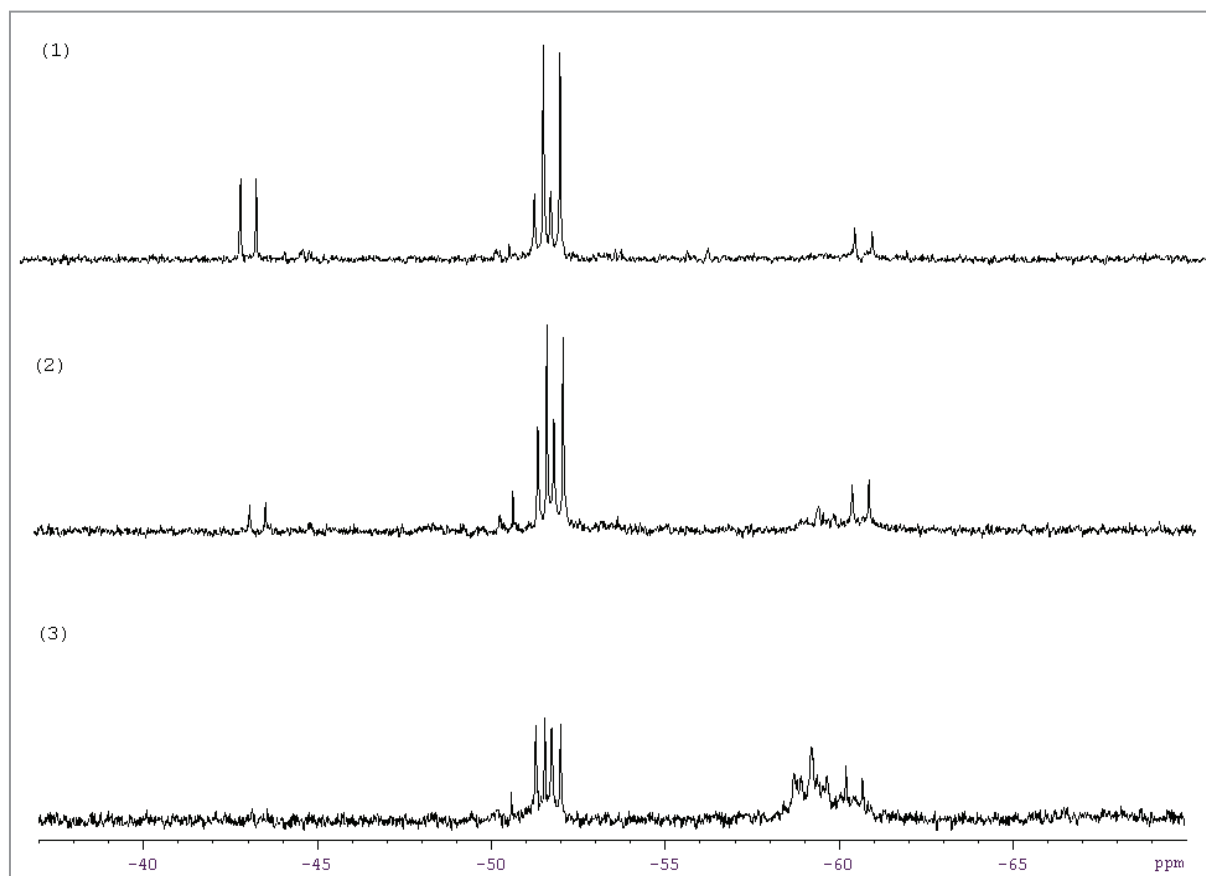


Figure 4. ^{29}Si NMR spectra of SiDOPO in NMA after 1h 14min (1), 3h 44min (2), and 12h 09min (3) of reaction.

The signal at -51.8 ppm was assigned to $\text{T}^{12}\text{T}^{12}$ dimer as it did not seem to be in relation with any other signal. Furthermore, the doublet at -60.5 ppm in the T^2 region and the other additional doublet at -51.5 ppm appeared at the same time during the reaction with a constant intensity ratio of 2, evidencing their assignment to T^{21} and T^{12} species respectively in the trimer $\text{T}^{12}\text{T}^{21}\text{T}^{12}$.

After 3h 44min of reaction (2), the T^{02} signal was still present but with a decreased intensity and after 12h 09min (3), it was totally disappeared. The main signals were then observed around -60 ppm corresponding to T^{2j} species. Their multiplicity and overlapping made their individual identification of corresponding silicon very difficult. For the longest reaction times, we also observed the appearance of condensed products with T^3 units that give a broad signal centered at -67 ppm.

Although the signals from SiDOPO got broader as the reaction proceeds, by comparing their integrals with the one from internal HMDS standard, we found no significant loss of silicon by precipitation of condensed species.

A summary of the assignments of ^{29}Si NMR signals are given in the **Table 2**.

Table 2. Assignment of ^{29}Si NMR signals observed during hydrolysis-condensation reactions of SiDOPO in NMA solvent.

Chemical shift (ppm)	Assignment	Formula
-48.3	T^{00}	$\text{RSi}(\text{OEt})_3$
-46.1	T^{01}	$\text{RSi}(\text{OH})(\text{OEt})_2$
-43.5	T^{02}	$\text{RSi}(\text{OH})_2(\text{OEt})$
-51.5	$T^{12} T^{21} T^{12}$	$\text{R}(\text{OH})_2\text{SiOSi}(\text{OH})(\text{R})\text{OSi}(\text{OH})_2\text{R}$
-51.8	$T^{12} T^{12}$	$\text{R}(\text{OH})_2\text{SiOSi}(\text{OH})_2(\text{R})$
-60.5	$T^{12} T^{21} T^{12}$	$\text{R}(\text{OH})_2\text{SiOSi}(\text{OH})(\text{R})\text{OSi}(\text{OH})_2\text{R}$
-58; -61.2	All T^{2j} species	
-64; -71	All T^{3j} species	

The hydrolysis and condensation reactions of the SiDOPO precursor performed with a weak concentration of precursor (molar ratio = 1/20) allowed to evidence the influence of the amide group on the reaction rates. The reactions in a model medium (N-methylacetamide) at 30°C showed that after approximately 1 hour, the whole amount of the monomer was converted into hydrolysed and condensed species.

IV.3. Composites morphology

The composite morphology is shown in **Figure 5**. On these pictures, we can see the presence of spherical particles homogeneously dispersed in the polymer matrix. However, the size distribution of the spherical particles is broad, from 170 to 460 nm with the presence of larger aggregates (around 700-790 nm).

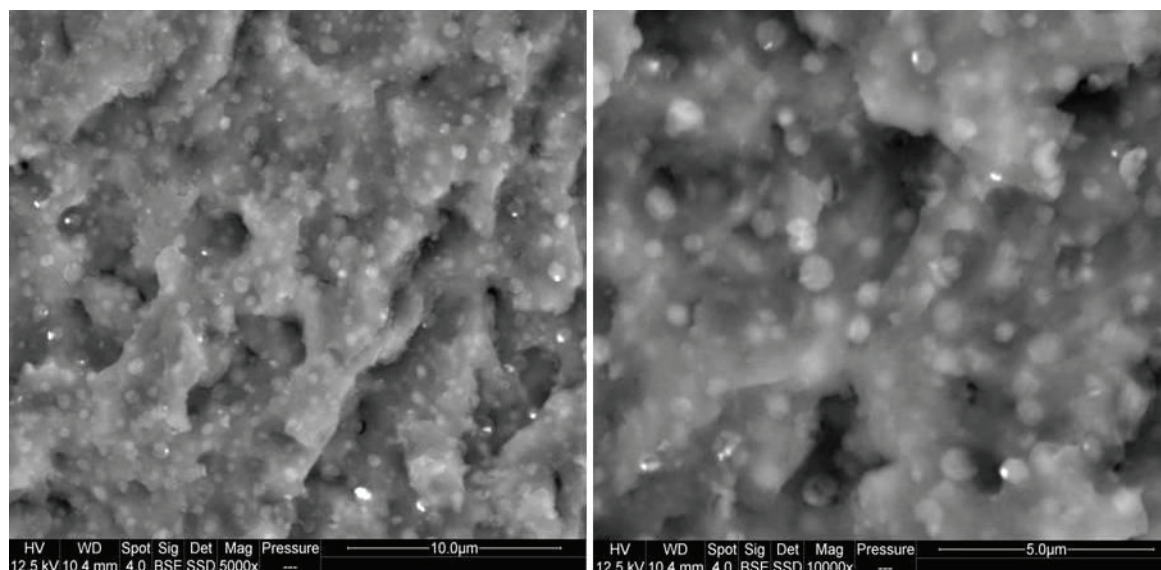


Figure 5. SEM images of C10SiDOPO composite.

IV.4. Thermal decomposition

IV.4.1. Thermal stability and residue

Thermal degradation under inert atmosphere

TG and DTG curves for Cop-PA and C10SiDOPO under helium are shown in **Figure 6**. The TG curve for the pure copolymer showed a minor weight loss (< 1 %wt) between 100 and 200°C corresponding to the residual water in the samples. One major degradation step occurred with an onset decomposition temperature of 394°C and a T_m at 440°C, leaving a residue of about 2% at 700°C.

The C10SiDOPO composite exhibited a somewhat lower onset decomposition temperature around 363°C and a much higher amount of residue (6.9%) than the neat Cop-PA, which is associated with the good thermal stability of the silico-phosphorylated filler generated *in situ* in the molten copolymer. In greater detail, a minor mass loss was also observed between 200 and 250°C corresponding to the residual water and ethanol released due to further hydrolysis-condensation reactions or trapped in the polymer matrix. However, one major degradation step occurred with a T_m at 428°C. **Table 3** summarizes thermogravimetric analysis results under helium and air.

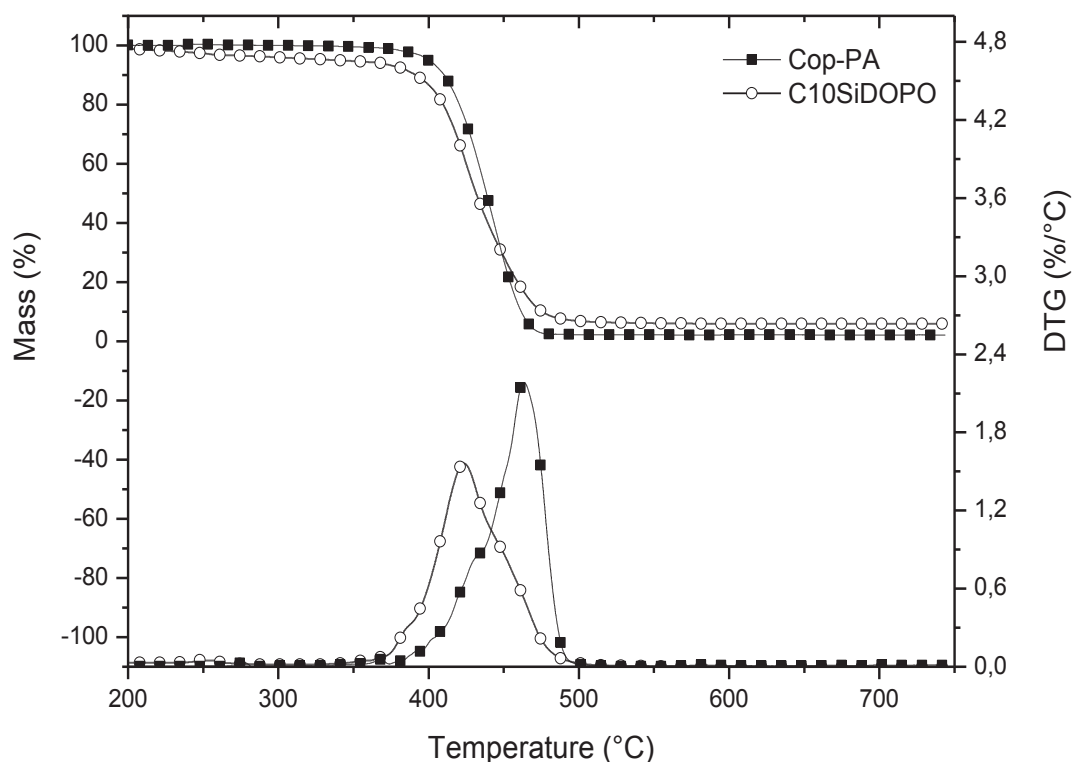


Figure 6. TG and DTG curves of Cop-PA and C10SiDOPO blends under helium (heating rate 10°C/min).

Thermal degradation under air

Figure 7 shows the TG and DTG curves for Cop-PA and C10SiDOPO under air. The copolymer undergoes two main degradation steps. The first important degradation step occurs between 350 and 480°C with an onset degradation temperature of about 389°C. The second decomposition step appears between 480 and 600°C. This thermal degradation behaviour of polyamides, under air, was described in the literature [24] by the formation of a carbonaceous layer that remains stable until 500°C and then decomposes at higher temperatures.

However, the thermal degradation of the SiDOPO based composite under air consists of two main degradation steps whose maximum rates are found at 416°C and 461°C respectively, plus the final weight loss about 11.9% between 494 and 700°C. In greater detail, the former corresponds to a significant weight loss about 44%wt occurring in a range of temperature between 346 and 436°C and the latter is of 32.6 %wt between 436 and 494°C, with a final

residue of 5.5%wt at 700°C. The main difference observed concerns the first step of degradation, which takes place at temperatures lower than for the Cop-PA.

Table 3. Thermogravimetric analysis results under helium and air.

Sample	Cop-PA (He)	C10SiDOPO (He)	Cop-PA (air)	C10SiDOPO (air)
T _{Onset} (°C)	394	363	389	346
T _m (°C)	460	428	448	416-461 ^a
Residue (%wt)	2.0	6.9	1.1	5.5

^a Second peak.

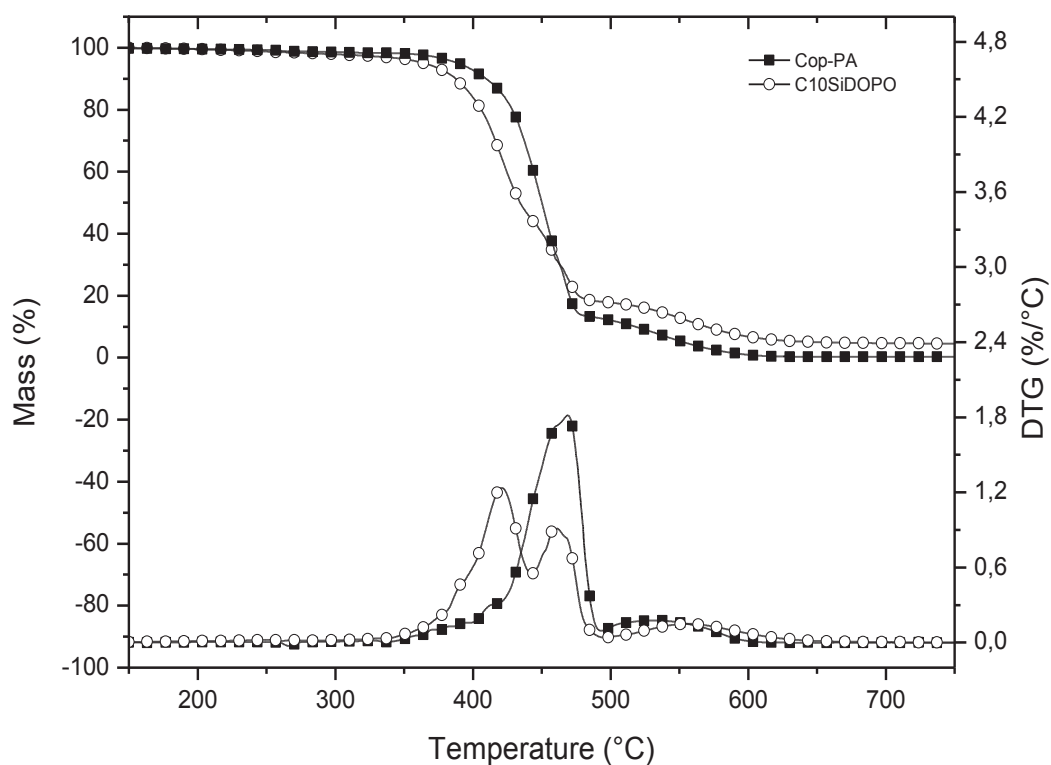


Figure 7. TG and DTG curves of Cop-PA and C10SiDOPO blends under air (heating rate 10°C/min).

IV.4.2. Evolved gas analysis

TGA-FTIR results of Cop-PA and C10SiDOPO composite

Under inert atmosphere, the Cop-PA displays one mass loss between 350 and 480°C. In this range of temperature, infrared analysis shows the emission of the following gases: carbon dioxide, ammonia, water vapor, hydrocarbons, as well as various carbonyl compounds. From 440 up to 500°C, a band at 1666 cm⁻¹ assigned to an amide carbonyl is observed. Another carbonyl vibration at 1766 cm⁻¹ between 350 and 465°C was attributed to cyclopentanone [25, 26]. Finally, another carbonyl band located at 1702 cm⁻¹ is observed between 395 and 480°C also assigned to an amide carbonyl. Methane (CH₄) was also released around 480°C.

Under air, the Cop-PA displays two mass losses. The first mass loss occurs from 300 to 470°C, followed by the second one from 470 to 700°C. Analysis showed the emission of the same gases found under inert atmosphere, except for carbon monoxide, isocyanic acid, hydrogen cyanide and some aliphatic ketones with maximum emission intensity around 440 and 455°C. Aldehydes like acetaldehyde appear between 380 and 470°C.

For C10SiDOPO, surprisingly, under inert atmosphere with a heating rate of 5°C/min, the degradation occurs in two main steps this time, instead of one step. This difference is probably related to the different heating rate (5°C/min instead of 10°C/min). A first minor loss about 6.5%wt takes place between room temperature and 300°C, followed by a significant weight loss about 52%wt in a range of temperature between 300 and 430°C and the latter is of 33%wt between 430 and 510°C, with a final residue of 8%wt at 700°C.

Infrared analysis showed the emission of various volatile products. The evolution profile of some detected gases was plotted as a function of time (**Figure 8, Figure 9**). Water vapour was found between 75 and 200°C corresponding to the residual water in the sample and then reappeared between 320 and 440°C with maximum emission intensity around 405°C, regarded as a volatile of the polyamide degradation or polycondensation of some silanols. Ethanol was detected in a range of temperature between 95 and 280°C. Ethanol trapped on the surface of the sample is released around 100°C. At higher temperatures the amount released is likely due to ethanol trapped in the core of the sample and might probably be related to a new amount of ethanol produced during further hydrolysis-condensation reaction of unreacted SiDOPO, or further condensation reaction of some silanols with alkoxy silanes groups. The

major volatiles were carbon dioxide between 300 and 440°C, and ammonia between 330 and 450°C. The maximum emission intensity for both gases was around 400°C. The analysis showed also the presence of ethylene (low intensity) between 425 and 490°C. Different types of aromatic groups seem to appear around 420°C. Two carbonyl vibrations around 1706 cm⁻¹ and 1769 cm⁻¹ were observed in a range of temperature between 370 and 430°C, corresponding probably to an aliphatic ketone and cyclopentanone (major degradation product of PA66) respectively. Another carbonyl vibration at 1665 cm⁻¹ related to an amide function appears from 400°C till the end of the test with maximum emission intensity around 400°C. Compounds having alkyl chains have also been detected between 370 and 500°C.

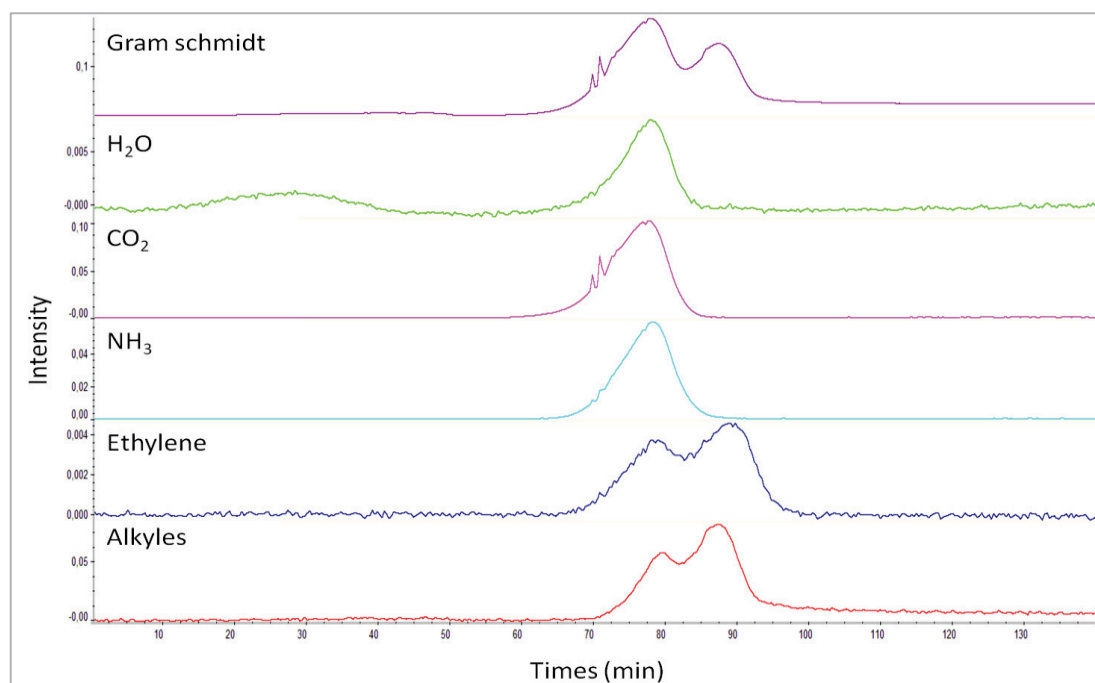


Figure 8. Gram-Schmidt and chemigrams of C10SiDOPO under nitrogen.

The TGA thermogram for C10SiDOPO under air showed four mass losses. A minor mass loss about 6.3%wt is observed from room temperature to 300°C, followed by two significant weight losses of 42%wt between 300 and 425°C and 32.6%wt between 425 and 480°C. The final mass loss from 480°C till the end of the test was about 12.4%wt yielding a final residue of 6.6%wt.

Under air, the emission of carbon monoxide was found between 415°C till the end of the test. Isocyanic acid was detected in a range of temperature between 350 up to about 470°C. The

analysis revealed also the emission of methane with maximum emission intensity around 460°C and hydrogen cyanide between 420 and 490°C.

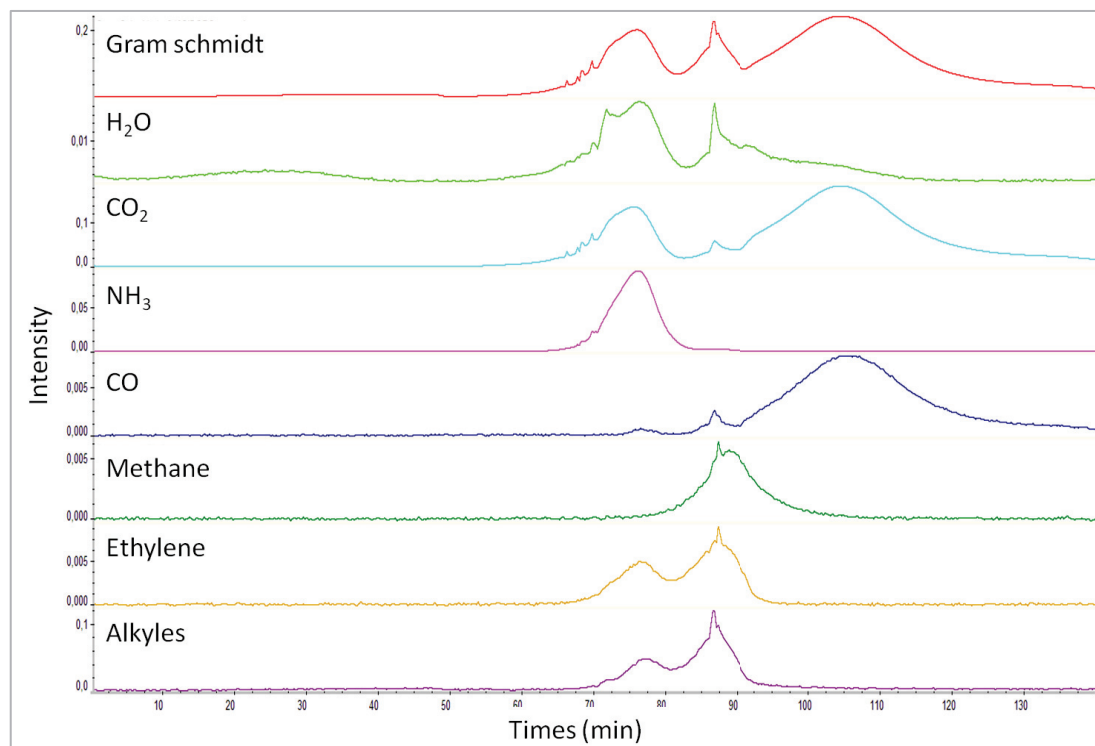


Figure 9. Gram-Schmidt and chemigrams of C10SiDOPO under air.

Except for these gases, infrared analysis showed the emission of the same gases found under inert atmosphere. Some differences were observed in the maximum emission intensities for some gases; for example, two maxima were detected for water vapor around 400 and 450°C. In similarity, carbon dioxide released from 165°C till the end of the test, had two emission maxima at 395 and 540°C. Compounds having alkyl chains have also been detected between 350 and 500°C. Between 220 and 425°C, a carbonyl vibration at 1715 cm^{-1} was observed; this band is consistent with ϵ -caprolactam (major degradation product of PA6) corresponding to the little fraction of PA6 (10%wt) in the PA66 copolymer matrix. The characteristic band of cyclopentanone was not observed; leading us to consider that, under air, cyclopentanone probably undergoes several decompositions into products of lower molar mass. Different types of aromatic groups and an alcohol function seem to appear around 420°C, corresponding probably to phenols.

Under both atmospheres, few vibrations bands may indicate the presence of phosphorous compounds such as P=O (1232 cm^{-1}) [27, 28]. Another band at 1118 cm^{-1} may probably be

attributed to P-O-C_{arom} [28, 29] . A band was also observed at 1062 cm⁻¹ and may be attributed to P-O-C vibration [30]. The broad bands at 1062, 1118 and 1159 cm⁻¹ may also be attributed to Si-O-C and Si-O-Si vibrations. Another two bands were observed at 3074 and 1477 cm⁻¹ corresponding to biphenyl and P-biphenyl respectively [31]. These observations indicate that there are phosphates and its derivatives in the gaseous phase.

IV.5. *Flammability and Fire Behavior*

IV.5.1. *PCFC data*

The HRC describes the potential of a material to release heat while burning, and is considered as a key parameter in determining the fire reaction of materials tested by PCFC, as it has been sometimes found to be proportional to the flaming HRR measured by conventional cone calorimeters [32]. **Table 4** shows the results obtained from the PCFC. The Cop-PA is a highly flammable material which has a high peak of HRR and THR values. With the addition of 0.65%wt of Si and 0.75%wt of P, the peak of HRR is decreased by around 24%. The THR was also decreased about 6.3% with the addition of SiDOPO.

As discussed before, the small peak around 200°C was probably due to the ethanol released due to further hydrolysis-condensation reactions or trapped in the polymer matrix.

The reduction of HRC upon addition of SiDOPO could not be due to a dilution effect caused by the reduction of the amount of polymer as a consequence of the presence of the alkoxysilane precursor. These observations allow us to conclude that a significant reduction of fire hazards is caused by the presence of the SiDOPO. Since the degradation temperatures did not significantly change, thereby the expected value of PHRR in the cone calorimeter could be equal or even lower to the one obtained in PCFC.

Table 4. PCFC results for the neat Cop-PA and C10SiDOPO.

Sample	PHRR (W/g)	TPHRR (°C)	THR (kJ/g)	HRC (J/g.k)
Cop-PA	618	458	26.9	592
C10SiDOPO	468	443	25.2	468

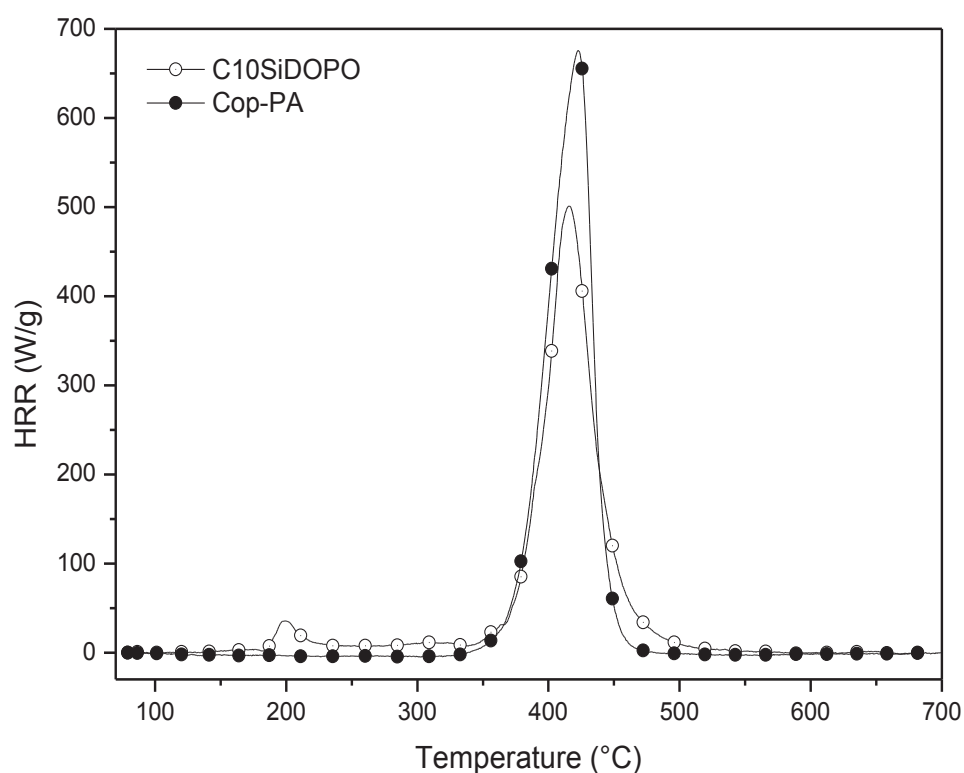


Figure 10. PCFC curves for pure Cop-PA and C10SiDOPO blend versus of pyrolysis temperature under nitrogen.

IV.5.2. Cone Calorimeter data

The heat release rate curves as a function of time for the Cop-PA and SiDOPO based composite are presented in **Figure 11**. The cone results measured at 50kW/m^2 are summarized in **Table 5**.

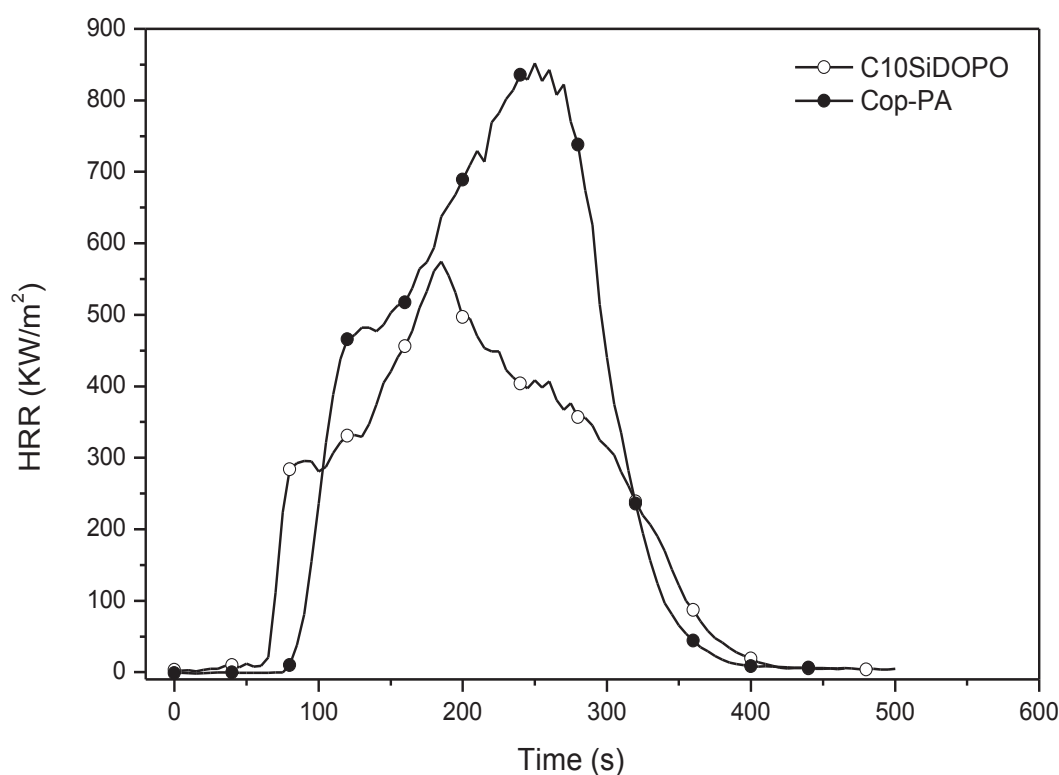


Figure 11. HRR curves for pure Cop-PA and C10SiDOPO blend versus time at 50kW/m².

The PA66 copolymer was characterized by an intense peak of heat release rate (PHRR) at 886kW/m². The total heat release (THR) and the effective heat of combustion (EHC) were about 140 MJ/m² and 29.6 kJ/g respectively. As seen from HRR curve, its burning behaviour is characteristic of an “intermediate thick non charring material” [33]. The sample was completely burned, leaving behind only a few residue.

With the SiDOPO nanocomposite, the ignition occurred a little bit earlier than that of Cop-PA. This faster ignition can probably be attributed to the catalytic effect of the phosphorous compounds and the release of ethanol before the ignition of the material. The PHRR was reduced by around 33% to values of about 597 kW/m². The THR decreased also around 25%. A decrease in the EHC value (around 18%) was also observed when SiDOPO was incorporated into the Cop-PA, suggesting an inhibition effect of the flame. Finally, the quantity of residue was increased of around 5%.

The materials showed also very different burning behaviours, especially with respect to the formation of a surface layer.

In fact, the shape of HRR curve for C10SiDOPO after the ignition of the material showed that the first peak of HRR was obtained at lower values than that of the neat copolymer. At the same time, a charred layer was formed, covering the surface of the sample. After a while, as more gases started to be released, a part of the layer expanded enormously (**Figure 12**) in the center of the sample with the appearance of the second peak HRR. This second PHRR means that the layer is not very protective. This suggests that either the rate of phosphorus in the residue is not so sufficient to form a well protective barrier layer, or the structure of the layer requires the addition of other additives (for example inorganic FR) to increase its cohesion at the moment of the appearance of the second peak HRR during the test.

Table 5. Combustion parameters from the cone calorimeter.

Sample	TTI (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	EHC (kJ/g)	Residue (wt%)
Cop-PA	77	886	140.1	29.57	0.63
C10SiDOPO	62	597	104.8	24.39	5.98

Figure 12 show the residues pictures of Cop-PA (a) and C10SiDOPO (b,c and d) after the cone calorimeter test. It was deduced that the Cop-PA forms a little residue. However, with the incorporation of 10 wt% of SiDOPO, the appearance of a charred layer was observed. The pictures also revealed the presence of very expanded areas in the charred layer. Such behaviour was also observed when 5%wt of condensed DOPO-VTES [P(DOPO-VTES)] and 2%wt of Montmorillonite (MMT) were added in a Polycarbonate matrix [16].

In order to show if the charred layer formed on the surface of the material is well cohesive, a microstructural analysis of C10SiDOPO residue by SEM was conducted.

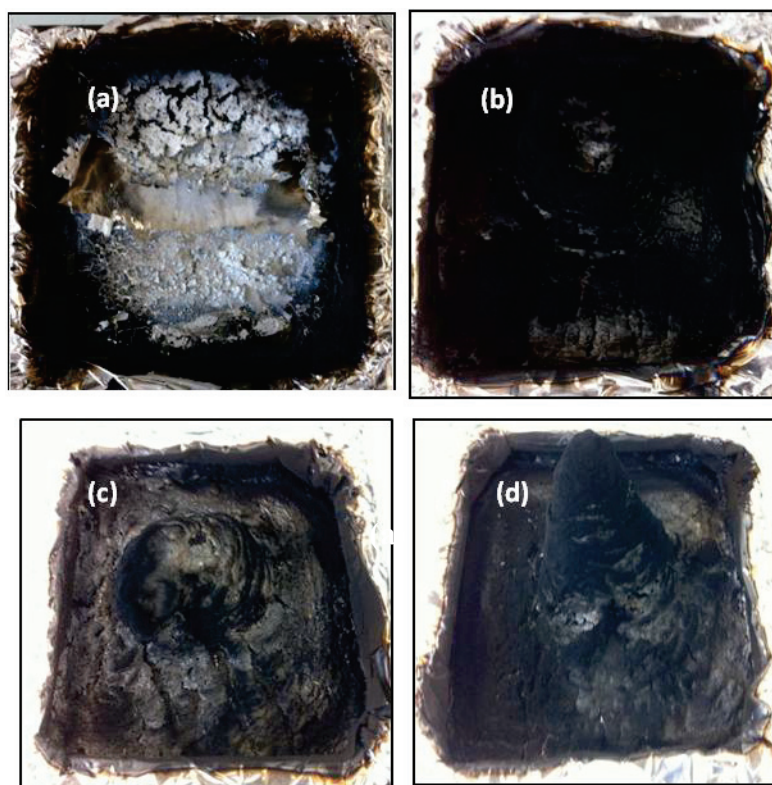


Figure 12. Pictures of the residues obtained in the cone calorimeter for Cop-PA (a) and C10SiDOPO (b,c,d).

Residue morphology

The morphology of the residue C10SiDOPO is shown in **Figure 13**. At 1mm, the charred layer presents a cohesive structure. At larger magnification (2 μ m), the residue consists of very small spherical elementary particles, well agglomerated, forming a dense and cohesive network. These observations allow us to conclude that the charred layer obtained in the cone calorimeter test is relatively well cohesive.

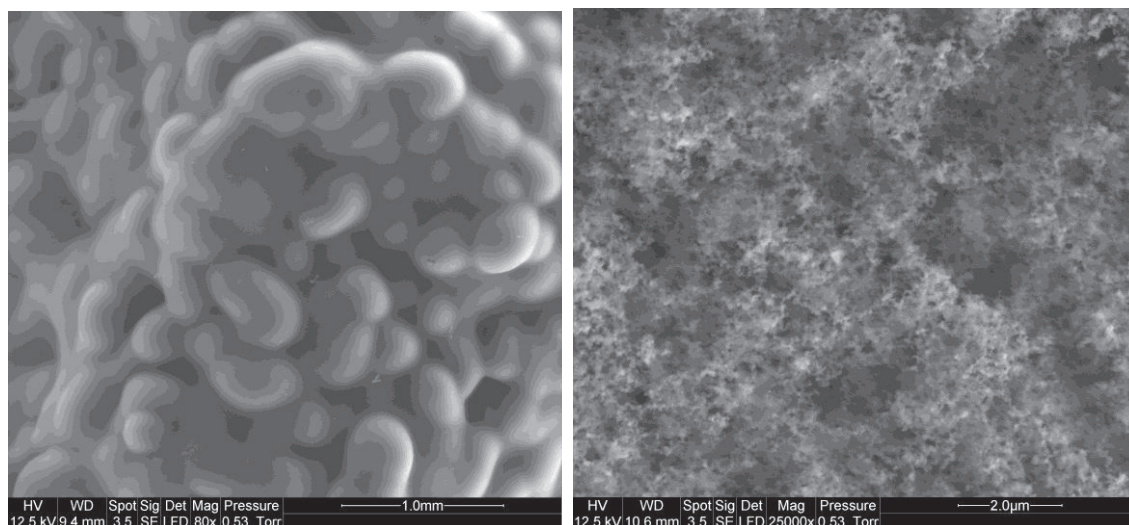


Figure 13. SEM photographs of the residue C10SiDOPO.

Effective heat of combustion and combustion efficiency

Elemental analyzes of C10SiDOPO residue obtained from the cone calorimeter test are shown in **Table 6**. As the results show, for similar introduced quantities of silicon and phosphorus (ratio P/Si=1,15), Si content is three times higher than P content in the residue (ratio= 0,32). Thus the phosphorus in SiDOPO is partially evolved as decomposition gases during combustion with a possible flame retardant action in the vapour phase. Moreover it can be concluded that SiDOPO produces a double effect in the condensed phase: on one side a fraction of phosphorus promotes charring and on the other side silicon participates to the formation of a stable and cohesive residue.

Table 6. Data from elemental analysis for samples before and after cone calorimeter test.

Sample	P/Si sample	P/Si residue	Calculated % of Si ^(a)	Calculated % of P ^(a)	Residue (wt%)
C10SiDOPO	1.15	0.32	0.93	0.30	5.98

(b) Elemental %wt based on the weight of the residue in the cone calorimeter test.

With the aim to determine the action of SiDOPO in the vapour phase, effective heat of combustion was calculated. The release of phosphorous species may affect EHC by two ways: (i) it could reduce the combustion efficiency (χ) due to flame inhibition effect, (ii) their complete combustion may release less heat than that of polymer degradation products [34].

In order to understand if the phosphorous compounds released into the gas phase have an influence as flame inhibitor, the combustion efficiency (χ) was calculated from the equation below:

$$\chi = \frac{EHC_{CC}}{EHC_{PCFC}} = \frac{EHC_{CC}}{THR_{PCFC} / ML_{TGA}}$$

Equation 1

Where EHC_{CC} = effective heat of combustion from the cone calorimeter, EHC_{PCFC} = effective heat of complete combustion calculated from THR_{PCFC} = total heat release from the pyrolysis combustion flow calorimeter, and ML_{TGA} = mass loss from the TGA under Helium.

From the results shown in **Table 7**, and considering the measurement uncertainties, the combustion efficiency value for C10SiDOPO in the cone calorimeter is not close to 1, which means that the combustion is not totally complete. This proves that the decrease in EHC values is due to a flame inhibition effect due to the phosphorus released in the gas phase.

Table 7. Combustion efficiency data.

Sample	THR_{PCFC} (kJ/g)	ML_{TGA}	EHC_{PCFC} (kJ/g)	EHC_{CC} (MJ/kg)	χ
Cop-PA	26.9	0.98	27.5	29.3	1,06
C10SiDOPO	25.2	0.92	27.3	24.4	0,89

V. Conclusions

A new silicophosphorated precursor, SiDOPO, was successfully synthesized by addition reaction between vinyltriethoxysilane (VTES) and 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene (DOPO). Hydrolysis-condensation reactions were performed in N-methylacetamide solvent with a low concentration of silica precursor and no addition of external catalyst. The hydrolyzed and condensed species and their evolution as a function of time were determined by ^{29}Si -NMR spectroscopy. The inorganic precursor was then added into the PA66-PA6 matrix in the molten state at a constant flow rate. Composites showed a

slightly lower onset decomposition temperature and a much higher amount of residue than the neat copolymer due to the good thermal stability of the SiDOPO. TGA-IR results showed that the addition of SiDOPO does not result in a significant change to the nature of decomposition gases. PCFC data showed a decrease by around 24% of the PHRR. Cone calorimeter results showed also a small decrease of the time to ignition and a reduction by around 33% of PHRR. The THR and the EHC were significantly decreased by 25% and 18% respectively. The change in fire behaviour in the presence of SiDOPO was thought to be due to combined action of phosphorus and silicon in both the condensed and the vapour phase. In the condensed phase, phosphorus promotes the formation of a charred layer acting as barrier for gas and heat transfer, while silicon (as well as phosphorus) confers stability to this protective shield. In the gas phase, phosphorous species act as flame inhibitors as proved by the decrease of combustion efficiency and EHC values.

VI. Acknowledgments

We thank the Region Rhône Alpes (France) and the University of Lyon (France) for financial support FUI SYRIMAP.

VII. References

- [1] Pouxviel JC, Boilot JP, Beloeil JC, Lallemand JY. NMR study of the sol/gel polymerization. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1987;89:345-60.
- [2] Assink RA, Kay BD. Sol-gel kinetics I. Functional group kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1988;99:359-70.
- [3] Jang J, Park H. Formation and structure of polyacrylamide–silica nanocomposites by sol–gel process. *J Appl Polym Sci*. 2002;83:1817-23.
- [4] Hsiue GH, Liu YL, Liao HH. Flame-retardant epoxy resins: An approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites. *J Polym Sci Pol Chem*. 2001;39:986-96.
- [5] Wang WJ, Perng LH, Hsiue GH, Chang FC. Characterization and properties of new silicone-containing epoxy resin. *Polymer*. 2000;41:6113-22.
- [6] Chiang C-L, Ma C-CM. Synthesis, characterization and thermal properties of novel epoxy containing silicon and phosphorus nanocomposites by sol–gel method. *European Polymer Journal*. 2002;38:2219-24.
- [7] Alongi J, Colleoni C, Malucelli G, Rosace G. Hybrid phosphorus-doped silica architectures derived from a multistep sol-gel process for improving thermal stability and flame retardancy of cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability*. 2012;97:1334-44.
- [8] Theil-Van Nieuwenhuysse R, Bounor-Legare V, Bardollet P, Cassagnau P, Michel A, David L, et al. Phosphorylated silica/polyamide 6 nanocomposites synthesis by in situ sol-gel method in molten conditions: Impact on the fire-retardancy. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98:2635-44.
- [9] Bonnet J, Bounor-Legare V, Boisson F, Melis F, Camino G, Cassagnau P. Phosphorus based organic-inorganic hybrid materials prepared by reactive processing for EVA fire retardancy. *Polymer Degradation and Stability*. 2012;97:513-22.
- [10] Zhong HF, Wei P, Jiang PK, Wang GL. Thermal degradation behaviors and flame retardancy of PC/ABS with novel silicon-containing flame retardant. *Fire and Materials*. 2007;31:411-23.

- [11] Liu YL. Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac. *Polymer*. 2001;42:3445-54.
- [12] Rakotomalala M, Wagner S, Doring M. Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications. *Materials*. 2010;3:4300-27.
- [13] Scharfel B, Braun U, Balabanovich AI, Artner J, Ciesielski M, Doring M, et al. Pyrolysis and fire behaviour of epoxy systems containing a novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-(DOPO)-based diamino hardener. *European Polymer Journal*. 2008;44:704-15.
- [14] Zhang WC, Yang RJ. Synthesis of Phosphorus-Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes via Hydrolytic Condensation of a Modified Silane. *J Appl Polym Sci*. 2011;122:3383-9.
- [15] Alongi J, Malucelli G. Cotton fabrics treated with novel oxidic phases acting as effective smoke suppressants. *Carbohydr Polym*. 2012;90:251-60.
- [16] Hu Z, Chen L, Zhao B, Luo YA, Wang DY, Wang YZ. A novel efficient halogen-free flame retardant system for polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*. 2011;96:320-7.
- [17] Wei P, Tian G, Yu H, Qian Y. Synthesis of a novel organic-inorganic hybrid mesoporous silica and its flame retardancy application in PC/ABS. *Polymer Degradation and Stability*. 2013;98:1022-9.
- [18] Qian XD, Song L, Hu Y, Yuen RKK. Thermal degradation and flammability of novel organic/inorganic epoxy hybrids containing organophosphorus-modified oligosiloxane. *Thermochim Acta*. 2013;552:87-97.
- [19] Albert K, Bayer E. Characterization of bonded phases by solid-state NMR-spectroscopy. *Journal of Chromatography*. 1991;544:345-70.
- [20] Huggett C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen-consumption measurements. *Fire and Materials*. 1980;4:61-5.
- [21] Sebastian Wagner, Muriel Rakotomalala, Frederick Chesneau, Thomas Zevaco, Döring M. Spectral Assignment of Phenanthrene Derivatives Based on 6H-Dibenzo[C,E][1,2]

Oxaphosphinine 6-Oxide by NMR and Quantum Chemical Calculations. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2012;187:781-98.

[22] Van Nieuwenhuysse P, Bounor-Legare V, Boisson F, Cassagnau P, Michel A. Hydrolysis-condensation reactions of diethylphosphato-ethyltriethoxysilane with tetraethoxysilane studied by Si-29-NMR: Solvent and phosphonate catalytic effect. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354:1654-63.

[23] Cardenas A, Hovnanian N, Smaïhi M. Sol-gel formation of heteropolysiloxanes from diethylphosphatoethyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. *J Appl Polym Sci*. 1996;60:2279-88.

[24] Dabrowski F, Bourbigot S, Delobel R, Le Bras M. Kinetic modelling of the thermal degradation: of polyamide-6 nanocomposite. *European Polymer Journal*. 2000;36:273-84.

[25] Braun U, Schartel B, Fichera MA, Jager C. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6. *Polymer Degradation and Stability*. 2007;92:1528-45.

[26] Hornsby PR, Wang J, Rothon R, Jackson G, Wilkinson G, Cossick K. Thermal decomposition behaviour of polyamide fire-retardant compositions containing magnesium hydroxide filler. *Polymer Degradation and Stability*. 1996;51:235-49.

[27] Qian LJ, Ye LJ, Qiu Y, Qu SR. Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin. *Polymer*. 2011;52:5486-93.

[28] Perret B, Schartel B, Stoss K, Ciesielski M, Diederichs J, Doring M, et al. Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation. *European Polymer Journal*. 2011;47:1081-9.

[29] Wu ZJ, Li JL, Chen YP, Wang Z, Li SC. Effect of 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenanthrene-10-Oxide on Liquid Oxygen Compatibility of Bisphenol A Epoxy Resin. *J Appl Polym Sci*. 2014;131.

[30] Bai ZM, Jiang SD, Tang G, Hu Y, Song L, Yuen RKK. Enhanced thermal properties and flame retardancy of unsaturated polyester-based hybrid materials containing phosphorus and silicon. *Polym Adv Technol*. 2014;25:223-32.

- [31] Zhang WC, Li XM, Guo XY, Yang RJ. Mechanical and thermal properties and flame retardancy of phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS)/polycarbonate composites. *Polymer Degradation and Stability*. 2010;95:2541-6.
- [32] Lyon RE, Walters RN. Pyrolysis combustion flow calorimetry. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2004;71:27-46.
- [33] Scharrel B, Weiss A. Temperature inside burning polymer specimens: Pyrolysis zone and shielding. *Fire and Materials*. 2010;34:217-35.
- [34] Sonnier R, Otazaghine B, Ferry L, Lopez-Cuesta J-M. Study of the combustion efficiency of polymers using a pyrolysis–combustion flow calorimeter. *Combust Flame*. 2013;160:2182-93.

CHAPITRE VI :

Industrialisation et Filage

Le but final de ce projet étant de produire des fils de nylon ignifugés, ce chapitre s'attache donc dans un premier temps au procédé de mise en forme des fibres synthétiques. Ensuite les formulations retenues pour les essais de faisabilité seront exposées. La réalisation des supports de tricots ainsi que les principaux essais feu utilisés pour décrire le comportement de nos matériaux seront également développés. Enfin, les résultats du classement de nos supports de tricots compléteront ce chapitre.

I. Filage : élaboration de produits finis

I.1. Matériaux et techniques expérimentales

Dans les précédentes parties, différentes formulations ignifugées à base du Cop-PA ont été élaborées par incorporation de précurseurs alcoxysilanes (SiP, SiN) ou/et des additifs retardateurs de flamme (mélamine, DOPO). Les formulations retenues pour les tests de faisabilité du filage sont à base du Cop-PA chargé avec :

- 11%_m de SiP
- 11%_m de mélamine
- 11%_m de SiP+mélamine (6:5)
- 12%_m SiN+DOPO (6:6).

Dans ce but, nous avons procédé à la production de mélanges en grandes quantités (3 à 4 Kg). De plus, le partenaire industriel Addiplast, s'est basé sur nos travaux effectués au laboratoire, et ont préparé deux mélanges complémentaires pour les tests de filage :

- Cop-PA+10%_m DOPO
- Cop-PA moins chargé en SiP (6%_m de SiP).

Rhéologie capillaire

Avant tout essai de filage, nous avons étudié les caractéristiques d'écoulement du polymère soumis à des vitesses de cisaillement de même grandeur que celles rencontrées lors de la mise en œuvre (filage) en rhéologie capillaire. Le principe de mesure repose sur l'écoulement de Poiseuille dans un capillaire (filière) de rayon R_f et de longueur L .

Protocole de mesure

Le dispositif utilisé est un rhéomètre de type ROSAND RH2000. Le polymère est extrudé à travers un réservoir cylindrique chauffé, grâce au déplacement d'un piston à vitesse constante (V) qui impose ainsi un certain débit de matière dans une filière de géométrie connue. Un capteur de pression placé en amont de la filière, permet ainsi de mesurer la perte de charge (P_0) nécessaire pour obtenir ce débit. La **Figure 52** présente le schéma d'un rhéomètre capillaire.

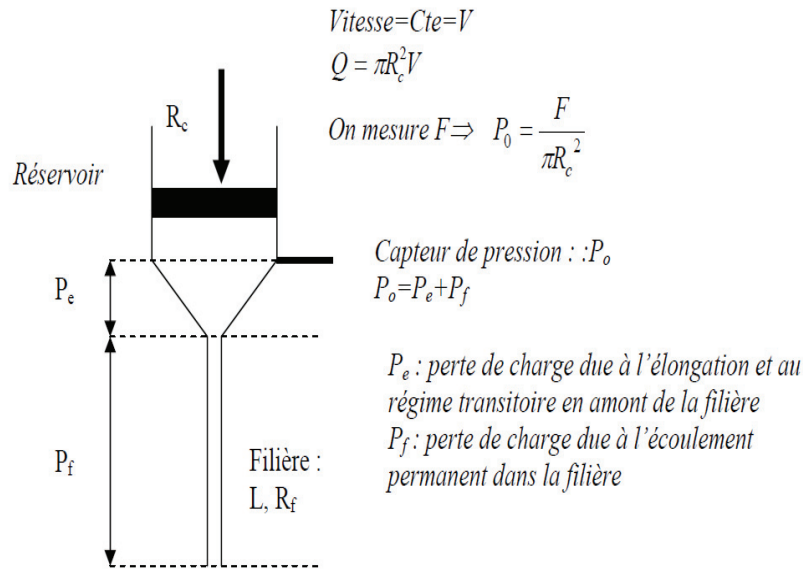


Figure 52. Schéma du principe d'un rhéomètre capillaire.

En faisant l'hypothèse d'une condition d'adhésion parfaite à la paroi, les données de vitesse de piston permettent le calcul d'un gradient de vitesse apparent.

Dans le cas d'un fluide Newtonien on définit un taux de cisaillement apparent ($\dot{\gamma}_{app}$) aux parois du cylindre tel que :

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R_c^3}$$

Équation 3.

Où R_c est le rayon du capillaire, $Q = \pi V R_r^3$ représente le débit d'extrusion, V la vitesse du piston et R_r est le rayon du réservoir. Les mesures de pression permettent le calcul d'une contrainte apparente (τ_{app}):

$$\tau_{app} = \frac{R_c \cdot \Delta P}{2 \cdot L}$$

Équation 4.

Avec L la longueur du capillaire et P la pression mesurée en entrée de la filière.

Cependant, le cisaillement est hétérogène dans le capillaire, il est maximal à la paroi et nul sur l'axe de symétrie ce qui nous conduit à employer deux types de corrections :

La correction de Bagley : le passage d'un réservoir de grand diamètre à un capillaire de faible section provoque une réorientation des lignes de courant qui est équivalente à une prolongation virtuelle de la filière dans le réservoir, ceci se traduit par une perte de charge en entrée (P_e). Cela revient à dire que la pression mesurée en entrée de la filière (P_0) est la somme de la perte de charge dans le capillaire (P_f) et de la perte de charge en entrée: ($P_0 = P_f + P_e$).

La correction de Rabinovitch : l'expression du taux de cisaillement apparent est seulement valable dans le cas d'un fluide newtonien, d'où la nécessité d'utiliser la correction de Rabinovitch qui porte donc sur le gradient de vitesse apparent. Elle consiste à faire l'hypothèse d'une rhéologie pseudoplastique locale, c'est à dire que la tangente à la loi de l'écoulement suit une loi puissance $\tau = k \cdot \dot{\gamma}_{app}^m$. En traçant les valeurs ($\log(\tau_{corr}) = f(\log(\dot{\gamma}_{app}))$) m étant la pente de la droite, nous pouvons ainsi déterminer la valeur réelle du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}_p$) tel que :

$$\dot{\gamma}_p = \frac{3m + 1}{4m} \dot{\gamma}_{app}$$

Équation 5.

Pour tenir compte de la première correction, nous avons directement utilisé deux filières de même diamètre ($D=1\text{mm}$) mais de longueurs différentes présentées sur la figure ci-dessous, dans ce cas, la pression que nous mesurons correspond à $\Delta P = P_{\text{Gauche}} - P_{\text{Droite}}$

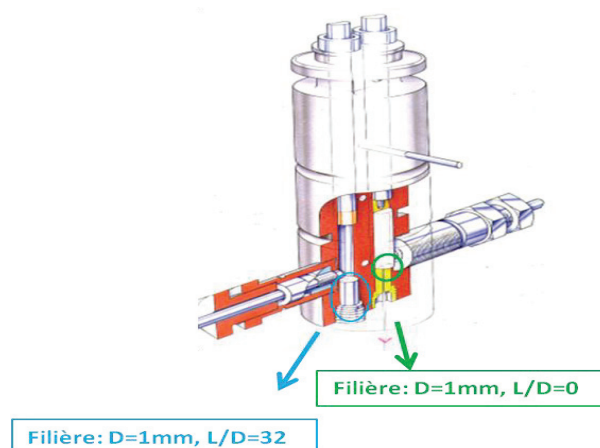


Figure 53: Caractéristiques des filières utilisées.

1.2. Procédé expérimental de filage et essais de faisabilité – Société Solvay

1.2.1. Procédé expérimental

Il existe plusieurs procédés de filage : le filage en solution par voie sèche ou par voie humide, l'électrospinning, le filage par voie fondue à haute vitesse, ou le filage étirage. Cependant, les fibres PA 66, comme la plupart des fibres thermoplastiques, sont produites principalement par le procédé de filage à l'état fondu [1, 2] suivi d'une étape d'étirage.

La mise en forme des fils a été réalisée au Centre de Recherche et de Technologie de Lyon, CRTL- Solvay à Saint-Fons, en collaboration avec M. Olivier CHAUBET.

Le procédé conventionnel en deux stades utilisé dans le cadre de notre projet est présenté sur la **Figure 54**. La première étape de filage permet d'obtenir un LOY (Low Oriented Yarn) qui correspond au fil récupéré après regroupage et bobinage des 14 filaments en sortie de la filière. Le filage est suivi par un étirage classique qui permet d'obtenir le Fil étiré (LOY étiré).

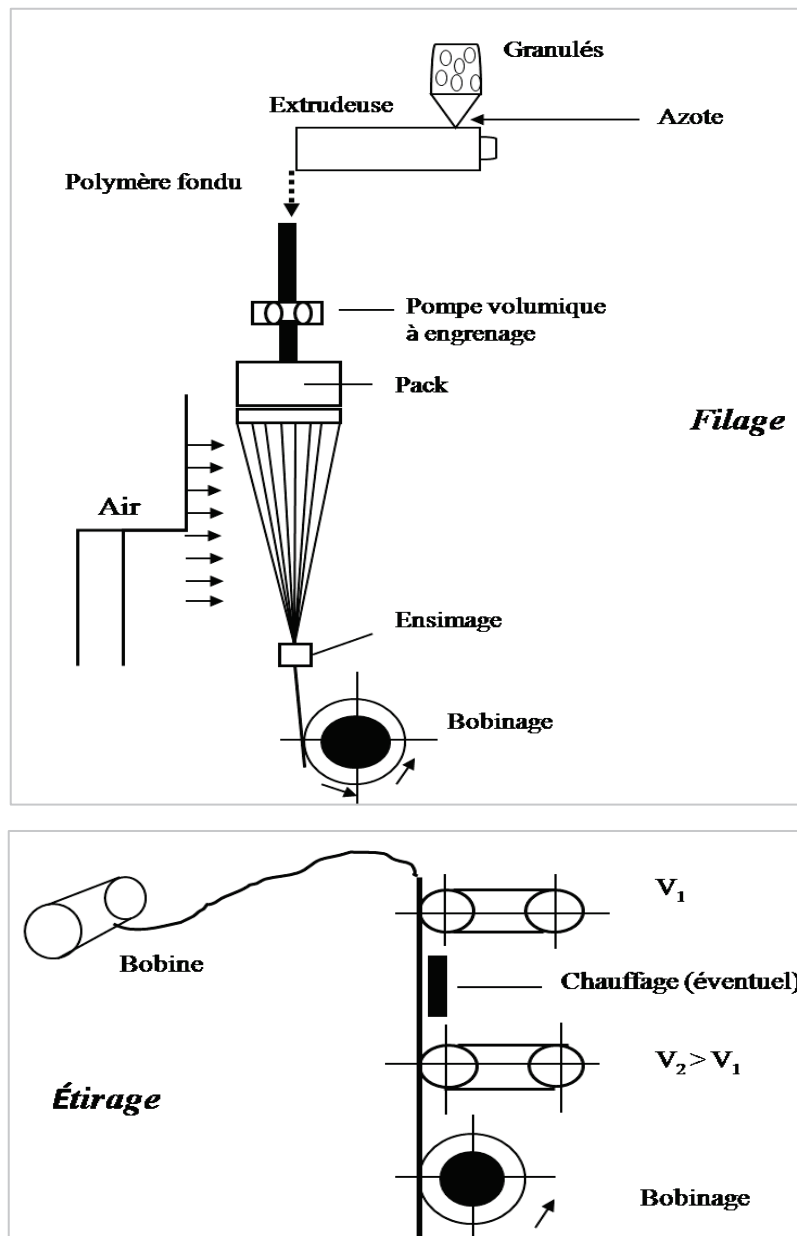


Figure 54. Schéma des procédés du filage et d'étirage du PA66.

L'échantillon est extrudé à partir d'une extrudeuse monovis. La matière fondue passe au travers d'une pompe volumique à engrenage qui va contrôler le débit de l'extrusion. Elle arrive ensuite dans un pack de filage, constitué d'un empilement de filtres métalliques (**Figure 55**). En dessous des filtres se trouve une filière à 14 trous et chaque filière (capillaire) est caractérisée par un diamètre $D = 0,33\text{mm}$ et une longueur $L = 2D$. Les 14 filaments en sortie de la filière vont subir un refroidissement avec une puissante soufflerie qui dirige le courant perpendiculairement à la direction du filage. Le fil passe ensuite par une étape d'ensimage qui consiste à poser une fine couche d'huile sur les fibres afin de les lubrifier. Le fil ensimé est appelé en contrebas de la bobine par un mécanisme d'enroulement mécanique.

L'opération de filage, c'est-à-dire la transformation d'une masse visqueuse de polymère en un filament continu, est un procédé complexe qui conditionne en grande partie les propriétés physiques et mécaniques du matériau [1].

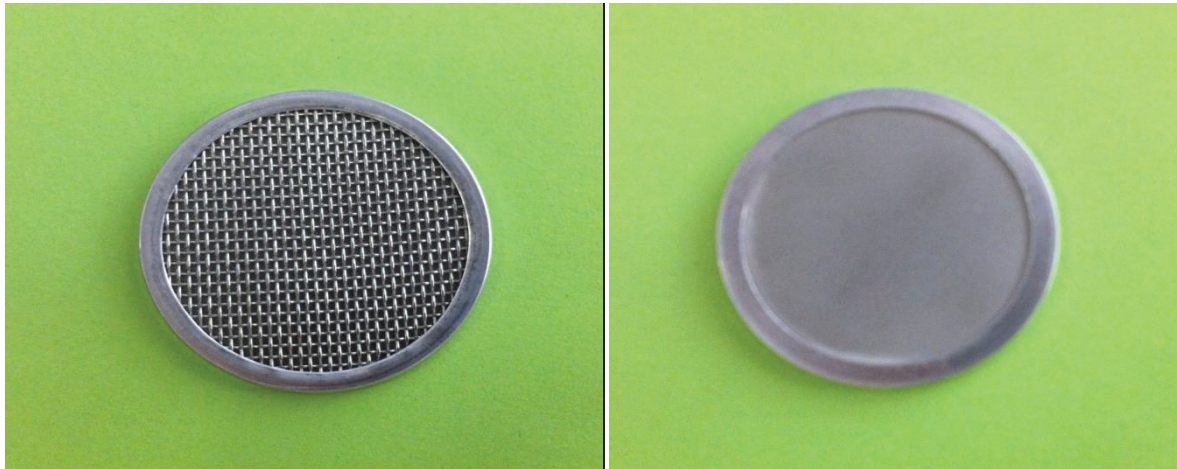


Figure 55. Empilement de filtres métalliques. La face d'entrée du polymère fondu à gauche et la face de sortie à droite.

L'étirage ultérieur est graduel, nous utilisons une série de rouleaux qui étirent progressivement les fibres afin d'augmenter leur résistance. Le processus d'étirage réduit le diamètre des filaments de 1 ou 2 mm à quelques microns, permettant ainsi d'obtenir une orientation ordonnée suivant l'axe des fibres. Ce changement de forme induit immédiatement des conséquences sur la résistance et le module d'Young des fibres.

1.2.2. Essais de faisabilité

Comme expliqué précédemment, nous avons étudié les caractéristiques d'écoulement du polymère ainsi que la formulation C11SiP soumis à des hautes vitesses de cisaillement avec un rhéomètre capillaire. Les mesures de pression du copolymère et du mélange C11SiP sont présentées sur la **Figure 56**. D'après ces valeurs, nous avons directement calculé les valeurs des contraintes corrigées (en tenant compte de la correction de Bagley).

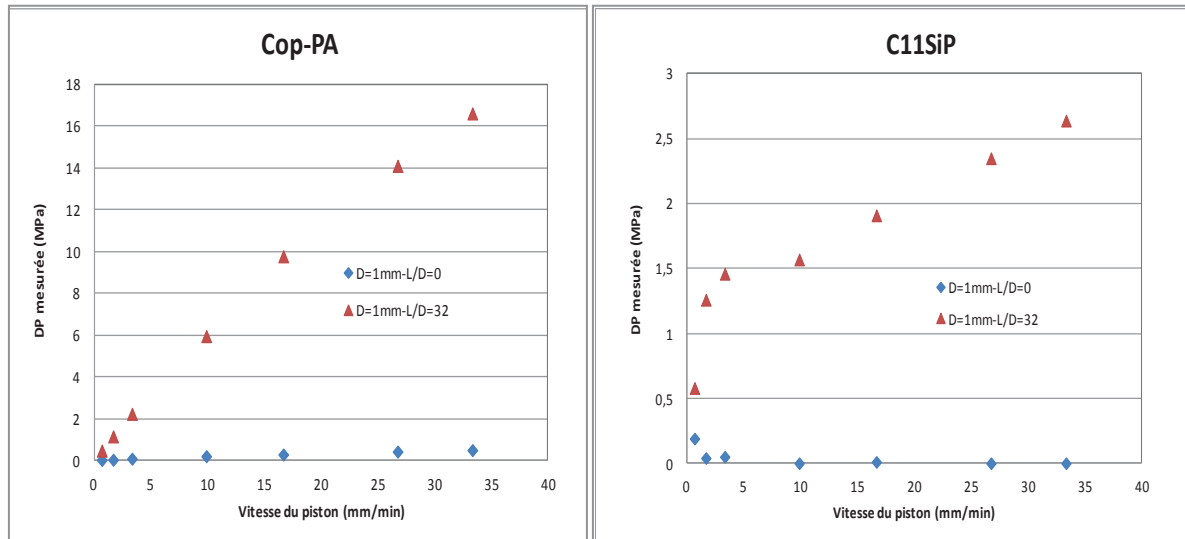


Figure 56. Courbes $DP=f(V_p)$ du Cop-PA et C11SiP pour les différents rapports L/D ($D=1\text{mm}$) à $T=270^\circ\text{C}$.

Les valeurs ($\log(\tau_{corr}) = f(\log(\gamma_{app}))$) sont présentées sur la **Figure 57**. Avec le composite C11SiP, nous obtenons une allure qui ne correspond pas à une droite. Ceci est dû au dégagement gazeux observé lors du test. Vu la sensibilité du capteur de pressions, les valeurs de pressions mesurées sont faussées en présence des bulles d'air ou tout autre dégagement gazeux.

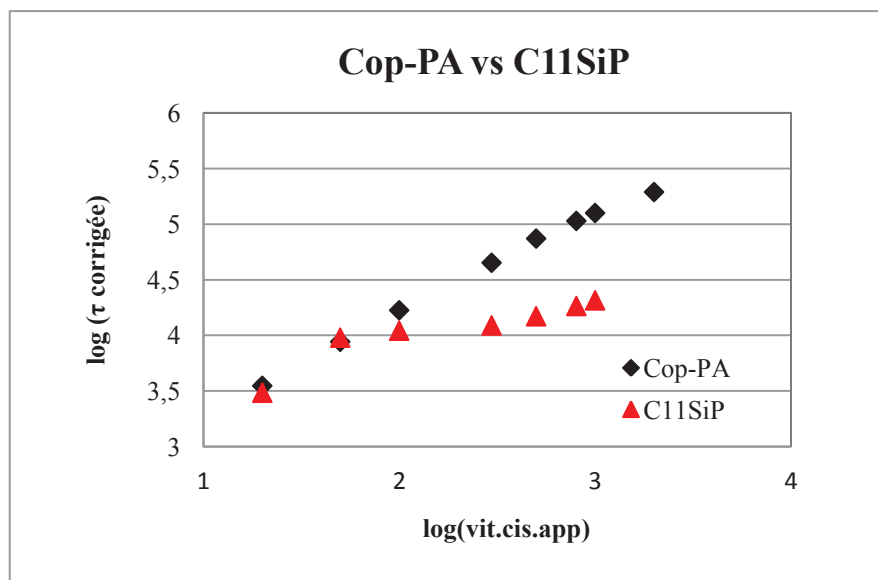


Figure 57: Droites $\log(\tau_{corr})=f(\log(\gamma_a))$ du Cop-PA vs C11SiP.

D'après la pente de cette droite (**m**) nous avons déterminé la vitesse de cisaillement réelle à la paroi (γ_p). Ainsi, les caractéristiques d'écoulement des matériaux ont été déduites de la

courbe de la viscosité en fonction du gradient de la vitesse de cisaillement appliqué lors du test (**Figure 58**).

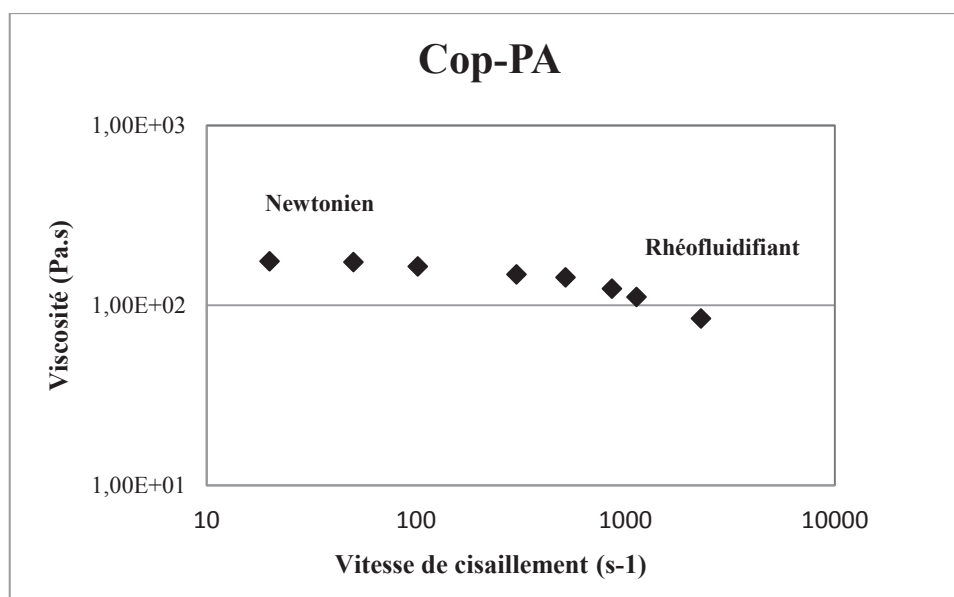


Figure 58: Viscosité $\eta = f$ (taux de cisaillement) du Cop-PA.

Ces mesures ont montré que le Cop-PA a un comportement Newtonien pour des vitesses de cisaillement entre 20 et $\sim 1000 \text{ s}^{-1}$. Au-delà de 1000 s^{-1} , il devient complètement rhéofluidifiant. Cependant, les valeurs mesurées pour le mélange C11SiP sont discutables vu le dégagement gazeux et la présence de bulles lors de la manipulation. L'obtention des valeurs de pression des autres formulations a été également difficile en raison du fort dégagement gazeux lors des essais.

Les premiers essais de faisabilité du filage ont été réalisés sur le polymère extrudé ainsi que le mélange C11SiP. Le contrôle des températures au niveau des 5 zones de chauffe est présenté dans le tableau ci-dessous.

Tableau 25. Températures au niveau des différentes zones du pilote (Cop-PA et C11SiP).

Echantillon	Zone 1 (°C) alimentation	Zone 2 (°C) compression	Extrudeuse (°C) transport et mélangeage	Pack (°C)	Filière (°C)
Cop-PA	250	270	280	280	285
C11SiP	250	265	275	275	280

Avec un débit d'extrudeuse de 400 g/h et une vitesse du bobinoir de 600 m/min, les 14 filaments de la matrice Cop-PA sont sortis en continu. Le filage et l'obtention du LOY ont été réalisés avec succès. Nous avons pu également étirer le LOY avec un taux de 2,5. Le procédé

de filage a été fait en continu, nous avons observé au début une augmentation de la pression au niveau de la filière ($P_{\text{filière}}$) puis une stabilisation de la valeur tout le long du test.

Pour que les filaments du mélange ignifugé C11SiP sortent en continu, nous avons augmenté le débit de l'extrudeuse de 400 g/h à 1 Kg/h dans le but de diminuer le temps de séjour de la matière et nous avons également diminué la vitesse du bobinoir à 450 m/min. Dans ces conditions, nous avons réussi à obtenir le LOY ainsi que le fil étiré avec le même taux que la matrice vierge. Cependant, nous avons signalé une augmentation de la pression au niveau de la filière, qui est probablement due au dégagement gazeux lors du passage du mélange à travers la filière. Ceci est bien confirmé par la présence de bulles dans nos fils chargés en microscopie optique (**Figure 59**).

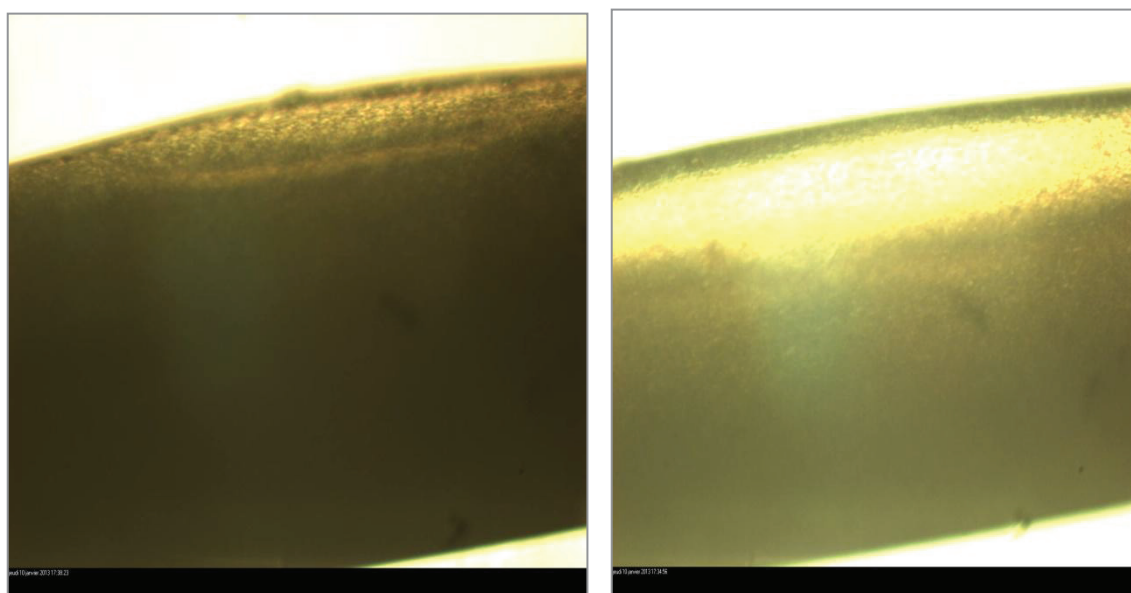


Figure 59. Clichés de microscopie optique du mélange C11SiP.

Afin d'éviter la formation de l'éthène et des sous produits de dégradation du produit phosphoré, nous avons décidé de refaire des essais du filage en diminuant les températures au niveau des 5 zones de chauffe. Nous avons également fixé la même vitesse de bobinoir de 300 m/min avec le même débit de l'extrudeuse 1kg/h dans le but d'obtenir le même dtex pour tous les matériaux. (dtex : Unité de titrage des fibres et filaments textiles, qui correspond à la masse en grammes d'une longueur de 10000 m de produit).

Ces seconds essais de faisabilité du filage ont été réalisés sur le polymère extrudé ainsi que sur les différentes formulations retenues. Le contrôle des températures au niveau des différentes zones du pilote filage est présenté dans le **Tableau 26**.

Tableau 26. Températures au niveau des différentes zones du pilote.

Echantillon	Zone 1 (°C) alimentation	Zone 2 (°C) compression	Extrudeuse (°C) transport et mélangeage	Pack (°C)	Filière (°C)
Cop-PA extrudé	240	260	265	270	275
C11SiP	240	255	255	260	270
C11mélamine	240	255	255	260	260
C11SiPm	240	255	255	260	260
C12SiNDOPO	240	255	255	260	260
C10DOPO	240	255	255	260	260
C6SiP	240	255	255	260	270

Nous avons réussi à optimiser les températures de manière à ce que le mélange se file et le dégagement gazeux soit réduit. Ceci nous a permis de filer le mélange C11SiP tout en s'affranchissant de l'augmentation de la pression au niveau de la filière. Le mélange moins concentré en SiP (C6SiP) a été filé dans les mêmes conditions que le C11SiP.

Toutefois, l'obtention des fils à partir des formulations à base de la mélamine (C11mélamine et C11SiPm) a été très difficile. Les filaments en sortie de la filière se sont avérés être cassants et fragiles. Ceci est probablement dû à la présence d'une forte teneur de bulles à l'intérieur des fils. La présence de bulles peut être fortement liée au dégagement gazeux des produits du SiP, et à la sublimation de la mélamine qui peut intervenir à des températures > 250°C.

En ce qui concerne le mélange C12SiNDOPO, le mélange en sortie de l'extrudeuse et en passant à travers la filière initiale a subi un gonflement très important. Le mélange était non filable, de ce fait nous n'avons pas pu installer la filière à 14 trous.

1.3. Réalisation des tricots : tests au feu – Institut Français du textile et de l'habillement (ifth)

La réalisation de tricots a été effectuée à l'Institut Français du Textile et de l'habillement (ifth) de Troyes. Les tests au feu ont été réalisés sur les produits finis à l'ifth à Ecully. Afin de tester ces tricots, le test français de classement «M» a été appliqué. Ce test est recommandé pour les matériaux d'aménagement, y compris la décoration, le mobilier, les rideaux et

voilages, il permet d'effectuer un classement en fonction de la combustibilité des matériaux souples utilisés dans le bâtiment. Trois tests existent, l'essai au brûleur électrique selon la norme NF P 92-503 applicable aux matériaux souples (épaisseur inférieure ou égale à 5 mm), l'essai de persistance et de mesure de vitesse de propagation de flamme selon la norme NF 92-504 et le test NF P 92-505 ou essai de gouttes, plus spécifique pour les matériaux thermofusibles pour étudier la chute de gouttes enflammées ou non.

La première série des échantillons testés a subi un lavage type «4M - 40°C - agitation modérée» avec un séchage «mode C – séchage à plat». Ces méthodes de lavage et de séchage domestiques pour des essais sur textiles suivent la norme NF EN ISO 6330. Les derniers essais feu ont été réalisés sur des échantillons qui n'ont pas subi une étape de lavage afin d'éviter toute réaction possible entre les produits de lavage et les espèces hydrolysées ou condensées dans nos systèmes.

Essai au brûleur électrique, NF P 92-503

L'échantillon est sous forme d'une éprouvette d'épaisseur ≤ 5 mm, de dimensions 600 mm x 180 mm. L'éprouvette est inclinée à 45° et une flamme pilote est utilisée pour provoquer l'inflammation des gaz de pyrolyse. La durée d'inflammation (t_f), la vitesse de propagation de la flamme (V_p), la chute de débris ou de gouttes enflammées ainsi que la longueur (L_d) et la largeur (l_d) des zones détruites sont notés.

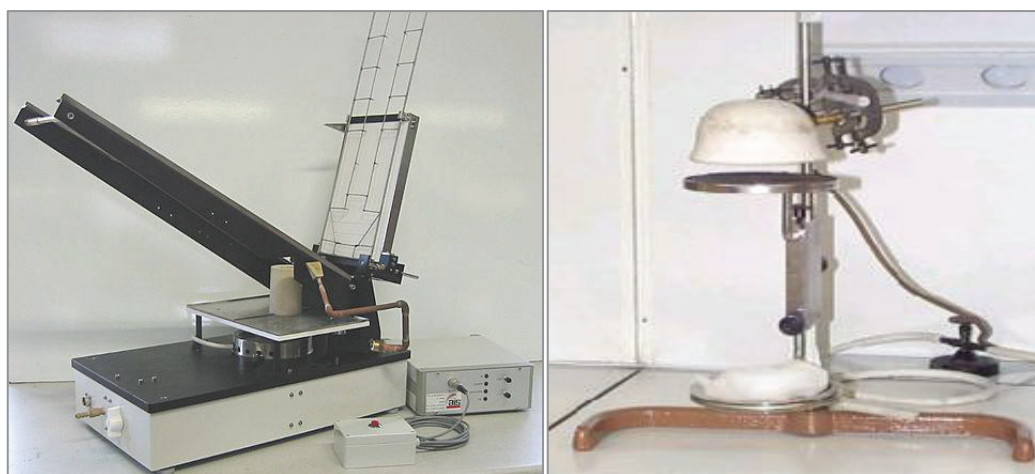


Figure 60. Essai au brûleur électrique à gauche et essai de gouttes à droite.

Les matériaux sont ensuite classés M_0 à M_4 ou non classé (NC) selon les conditions répertoriés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 27. Critères de classement selon la NF P 92-505 et la NF P 92-503.

Essai	Critères de classement		
NF P 92-505		Pas d'inflammation de la ouate	Inflammation de la ouate
NF P 92-503	Pas de gouttes	Gouttes non enflammées	Gouttes enflammées
Incombustible	M ₀	-	-
t _f ≤ 5s	M ₁	M ₁	M ₂
t _f > 5s, L _d < 350mm	M ₂	M ₂	M ₃
t _f > 5s, 450mm < L _d < 350mm, L _d < 90 mm	M ₃	M ₃	M ₄

Les matériaux qui percent sans inflammation lors des essais dans la norme NF P 92-503 seront classés selon les critères de la norme NF P 92-504 répertoriés dans le tableau suivant :

Tableau 28. Critères de classement selon la NF P 92-505 et la NF P 92-504.

Essai	Critères de classement		
NF P 92-505		Pas d'inflammation de la ouate	Inflammation de la ouate
NF P 92-504	Pas de gouttes	Gouttes non enflammées	Gouttes enflammées
Pas de persistances > 2s	M ₁	M ₁	M ₂
Persistances ≤ 5s	M ₂	M ₂	M ₃
Persistances > 5s, sans propagation	M ₃	M ₃	M ₄
V _p < 2 mm/s	M ₄		

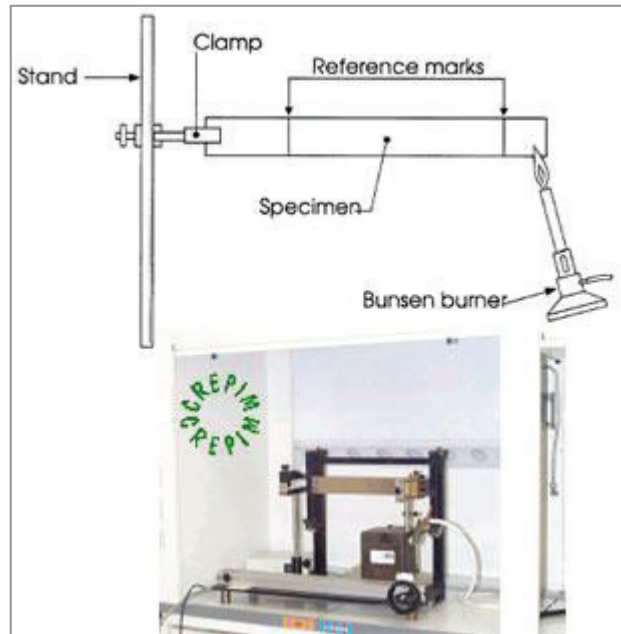


Figure 61. Schéma de l'essai de persistance et mesure de V_p selon la norme NF P 92-504.

1.4. Résultats et classement

Tous les échantillons sont conditionnés dans une salle maintenue à 23°C et une humidité relative de 50% \pm 5. La première série de tests a été réalisée avec les échantillons issus du premier essai de filage, le LOY Cop-PA et le LOY C11SiP. Les tricots ne présentaient pas la même épaisseur, de ce fait les résultats obtenus ne sont pas exactement comparables. Pour le Cop-PA, la moyenne des longueurs détruites a été de 124mm, nous n'avons pas observé une chute de débris ou de gouttes enflammées et la durée d'inflammation maximale a été de 2s. Ces résultats obtenus pourraient conduire au classement M3. Pour le LOY C11SiP, la moyenne des longueurs détruites a été supérieure à 535mm et celle des largeurs détruites a été supérieure à 153mm avec une durée d'inflammation maximale de 137s. Ces observations pourraient conduire au classement M4. Nous mesurons la largeur détruite à partir d'une certaine longueur détruite spécifique de l'échantillon.

La deuxième série des tests feu a été effectuée avec les échantillons : Cop-PA, C6SiP, C11SiP et C10DOPO filés dans les mêmes conditions afin de fabriquer des tricots de même épaisseur. Ces échantillons n'ont pas subi l'étape de lavage ou de prétraitement, donc il faut préciser que la présence des huiles lors de l'étape d'ensimage et de tricotage peut induire une sous-estimation des résultats observés (inflammation rapide,...). Les tricots ont été également réalisés à partir des LOY des échantillons. Les résultats des tests feu obtenus sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 29. Résultats des tests feu pour les différents tricots.

Échantillon	Cop-PA	C6SiP	C11SiP	C10DOPO
Classement M				
NF P 92-503	M3	M3	M4	M3

Pour le LOY du témoin (Cop-PA), la durée de l'inflammation a été supérieure à 5s (14s) et les longueurs détruites ont été inférieures à 350 mm (120 mm). Nous avons également observé la chute de débris ou de gouttes enflammées, d'où un classement M3.

Un phénomène intéressant a été observé avec le mélange contenant 6%_m de SiP. En effet, dès que le support de tricot est percé, nous avons remarqué la chute de gouttes non enflammées, par ailleurs ces gouttes au contact de la bougie s'enflamment et conduisent à l'inflammation du tricot situé au-dessus. La durée de l'inflammation a été de 62s, et la moyenne des longueurs détruites a été de 172 mm. Ces résultats peuvent conduire à un classement M3 également. Avec le mélange plus chargé en SiP, nous avons observé le même phénomène, une chute de gouttes non enflammées, mais une fois en contact avec la bougie, elles s'enflamment en provoquant l'inflammation du tricot, mais cette fois-ci tout le tricot a été endommagé, ce qui a conduit à un classement M4.

Lorsque le copolymère est mélangé avec du DOPO, nous avons observé une inflammation immédiate du tricot. Toutefois, cette inflammation s'éteint et le tricot ne s'enflammait plus, même après les 10 contacts répétitifs avec la flamme appliquée. Nous avons obtenu une moyenne de longueurs détruites de 111 mm, une durée maximale d'inflammation de 32s avec la chute de débris ou de gouttes enflammées. Ces résultats ont finalement conduit à un classement M3.

1.5. Conclusion

Les formulations à base de SiP et du DOPO ont été filées mais les mélanges à base de la mélamine ont engendré des fibres fragiles et cassantes dues à la présence de bulles en grandes quantités. Le mélange à base de la formulation SiN-DOPO n'a pas été filé, ceci est dû à une forte expansion du matériau en sortie de la filière.

L'élaboration des tricots à partir des formulations filées a été possible. Toutefois, nous n'avons pas observé un changement significatif des propriétés feu par rapport au copolymère pur. En effet, le comportement feu amélioré des formulations au cône calorimètre n'est pas comparable aux résultats du test NF P 92 503. Ces tests sont tellement basés sur

l'inflammation des matériaux qui est le seul point critique que nous avons cherché à optimiser dans notre étude. Nous pouvons nous attendre à des résultats probablement améliorés avec la formulation à base du SiDOPO, vu que le mélange s'enflamme beaucoup plus tard que ceux à base du SiP ou du DOPO. Nous pourrions en conclure que l'empoisonnement de flamme, qui est le mode d'action du DOPO mais aussi du SiDOPO paraît être important pour ces tests.

II. Références Bibliographiques

- [1] Herrera Ramirez JM. Les Mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques 2004.
- [2] Le Clerc C. Mécanismes microstructuraux impliqués dans la fatigue des fibres thermoplastiques 2006.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de ces travaux de thèse a été de développer dans un premier temps une approche originale conduisant à la formation *in situ* dans le polymère fondu d'un réseau inorganique à base de silice fonctionnalisée à partir des réactions d'hydrolyse-condensation de différents précurseurs alcoxysilanes. Dans un second temps, l'intérêt majeur a été de montrer l'efficacité et la pertinence de cette voie pour l'amélioration de la tenue au feu des composites ainsi que pour la mise en œuvre de ces matériaux par filage.

L'étude bibliographique nous a permis de constituer un ensemble d'informations sur le polymère PA66, les mécanismes de dégradation pouvant avoir lieu, le phénomène de combustion ainsi que les différentes familles de retardateurs de flammes incorporées par la voie additive pour améliorer sa résistance au feu. Toutefois, l'étude de nouveaux axes de recherche pour l'ignifugation des polymères a souligné que l'ajout du silicium associé à d'autres éléments comme le phosphore apportés par la voie sol-gel pourrait être une approche alternative décisive à la dispersion classique de retardateurs de flamme comme charges préformées.

Ainsi notre travail s'est orienté dans un premier temps vers l'étude du comportement au feu de la charge silico-phosphorée (SiP) générée *in situ* le copolymère de PA66 (Cop-PA). Les mesures RMN du solide du ^{29}Si ont montré que la synthèse *in situ* de la silice phosphorée dans la matrice fondue a eu lieu avec un taux élevé en espèces condensées. L'étude de la stabilité de la fonction phosphonate par RMN du ^{31}P a montré que la fonction phosphonate reste stable dans nos conditions expérimentales. Il a été également vérifié par viscosimétrie et par rhéologie que l'incorporation du précurseur alcoxysilane ne conduisait pas à la modification des caractéristiques moléculaires du copolymère. La charge silico-phosphorée a pour conséquence l'accélération de la décomposition du Cop-PA et la formation d'un résidu charbonné plus important. La combustion de ces systèmes a été ensuite étudiée. Les résultats ont montré l'apparition d'une couche expansée avec les composites C11SiP et C13SiP (11 et 13%*m* de SiP dans le Cop-PA) limitant ainsi les transferts de chaleur et de masse entre le polymère et la flamme. Par ailleurs, une inflammation plus rapide des formulations à base de SiP a été observée, due à la libération de l'éthanol et de l'éthène (très inflammable) avant l'ignition. Le suivi de l'émission de l'éthène ainsi que l'étude des gaz de dégradation ont montré que le dégagement de l'éthène est dû d'un côté à des réactions de déshydratation de l'éthanol à des hautes températures et d'un autre côté à un réarrangement du composé phosphoré. Suite à différentes études, nous avons enfin pu déduire que le phosphore du SiP

CONCLUSION GÉNÉRALE

favorise le charbonnement et le silicium améliore la stabilité du résidu, tous les deux agissent dans la phase condensée selon un mécanisme dit « heat shielding effect ».

L'enjeu dans le chapitre IV a été de pouvoir étendre la synthèse *in situ* à des précurseurs silico-azotés pour l'ignifugation des polymères. Ainsi, nous avons constaté en RMN du ^{29}Si l'apparition des signaux correspondant aux espèces condensées T^2 et T^3 , ce qui prouve que les réactions d'hydrolyse-condensation des précurseurs silico-azotés [Tris(3-triméthoxysilylpropyl)-isocyanurate, TTPI et N-(3-Triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole, SiN] ont eu lieu dans l'extrudeuse. En ATG, nous avons observé une diminution de la température de début de dégradation et la formation d'un taux de résidu plus important avec l'ajout des deux précurseurs TTPI et SiN.

Les résultats au cône calorimètre ont montré une diminution du pic du HRR d'environ 28% en présence du TTPI avec la formation d'un résidu sous forme de petits îlots. Alors que la combinaison des deux précurseurs TTPI et SiP a conduit à une baisse plus prononcée du pic du HRR avec un meilleur aspect de résidu. Toutefois, l'inflammation des composites a eu lieu plus tôt que le polymère seul. Pour finir sur la première partie du chapitre IV, une potentielle séparation de phase entre le TTPI et le polyamide a été signalée vu l'apparition de très gros agglomérats en microscopie électronique à balayage.

L'évolution des courbes HRR en fonction du temps a montré que l'incorporation de SiN entraîne une faible baisse des valeurs PHRR et THR. Ainsi, l'ajout du SiN seul ne semble pas avoir un effet positif sur le comportement au feu du copolymère de PA66. De lors, nous avons essayé de combiner l'effet de la charge silico-phosphorée avec les effets de deux produits phosphorés commerciaux. Avec la combinaison des deux constituants SiN et DOPO, une synergie semble apparaître sur la stabilité thermique et la formation d'un résidu plus important en ATG sous air. Nous avons également observé au cône l'apparition d'une couche protectrice à la surface du matériau avec une allure de la courbe HRR caractéristique des matériaux capables de former une couche charbonnée ayant un effet barrière. Le PHRR a été fortement réduit suite à cet effet barrière et à l'effet du DOPO dans la phase gaz. Toutefois, l'effet intumescent recherché n'a pas été retrouvé avec la combinaison SiN et Exolit OP 1312. En effet, nous avons remarqué que l'interaction entre les constituants du mélange est probablement non favorable, ce qui a comme conséquence la perte des propriétés retard au feu intéressantes obtenues avec l'Exolit OP1312 seul.

Tout en restant dans la même méthodologie, l'idée a été de combiner la charge silico-phosphorée SiP avec un composé azoté commercial tel la mélamine. L'ajout de la mélamine

au SiP conduit à une diminution plus prononcée de la température de début de dégradation avec la formation d'un résidu plus important. Au cône calorimètre, un effet important a été observé avec le composite C11SiPm (5%*m* de mélamine et 6%*m* de SiP) sur le taux et l'aspect du résidu formé, mettant en évidence une interaction possible entre la mélamine et le SiP dans la phase condensée.

En ce qui concerne la dernière partie du chapitre IV, nous avons voulu situer la performance de la charge silico-phosphorée générée *in situ* par rapport au DOPO et l'Exolit apportés par la voie additive. Les résultats ont montré que le meilleur effet barrière a été obtenu avec le SiP. Ces observations au cône calorimètre ont été très encourageantes. Nous avons pu également déduire différents modes d'action du phosphore. Le DOPO a conduit à des propriétés retard au feu intéressantes par un mécanisme d'action principalement dans la phase gaz, alors que l'Exolit OP 1312 agit par intumescence. Enfin, le phosphore du SiP agit dans la phase condensée en favorisant le charbonnement.

L'étude réalisée dans le chapitre III nous a montré que l'ajout du SiP *in situ* dans le Cop-PA conduit à une amélioration du comportement au feu du copolymère. Cependant, la seule problématique a été l'inflammation rapide du mélange due à la libération de l'éthène avant l'ignition. Par la suite, dans le chapitre V, nous avons proposé une solution à la formation de l'éthène via le réarrangement du composé phosphoré en substituant le groupement phosphoré du SiP par la structure du DOPO. Les analyses RMN du liquide du ^1H et du ^{31}P ont prouvé que la synthèse de ce nouveau précurseur a eu lieu avec succès. Le suivi des réactions d'hydrolyse-condensation dans un milieu modèle (N-méthylacétamide) à 30°C a montré qu'au bout d'environ 1h, toute la quantité de monomère a été transformée en espèces hydrolysées et condensées. Au niveau de la morphologie de la phase inorganique créée, il a été montré par MEB que les réactions d'hydrolyse-condensation du SiDOPO au sein de l'extrudeuse conduisent à la formation de particules sphériques, dispersées d'une façon très homogène et présentant une distribution de taille allant de 170 à 460 nm. Enfin, contrairement à ce que nous avons observé avec les autres formulations, la température de début de dégradation a été légèrement diminuée, ceci est dû à la bonne stabilité thermique du mélange. Le SiDOPO a révélé un comportement comparable au SiP dans la phase condensée, à savoir la formation de couche charbonnée expansée due essentiellement à la présence du phosphore et renforcée par la présence des liaisons Si-O. Toutefois, l'efficacité de combustion a également montré un effet significatif du phosphore du SiDOPO dans la phase gaz. Enfin, en ce qui concerne l'inflammation, nous avons observé un retard net de l'ignition du matériau

CONCLUSION GÉNÉRALE

avec l'absence de la libération de l'éthène avant l'inflammation du matériau. Ceci nous prouve que le SiDOPO pourrait potentiellement résoudre la seule problématique rencontrée avec le SiP.

La dernière étape dans ce manuscrit a été la transposition des études à l'étape de filage. Nous avons vu que les formulations à base de SiP et du DOPO ont été filées. Toutefois, les mélanges contenant de la mélamine ont engendré des fibres fragiles et cassantes.

En ce qui concerne les tests réalisés sur les tricots, nous n'avons pas observé un changement significatif des propriétés feu par rapport au copolymère pur classé M3 dans le test NF P 92 503. En effet, ce test est basé sur l'inflammation des matériaux qui est le seul point négatif des composés que nous avons testé.

En termes de perspectives, différents points mériteraient d'être approfondis :

- Tout d'abord, en ce qui concerne le mélange synergétique C15SiDOPO (9%*m* de SiN et 6%*m* de DOPO), il convient de mettre en évidence le type de l'interaction mise en jeu entre les constituants et de savoir si nous pouvons imaginer une interaction chimique entre les constituants ou une interaction entre le DOPO et la matrice d'un côté et entre le SiN et la matrice d'un autre côté. L'étude de l'interaction entre le SiP et la mélamine dans la phase solide est également à étudier plus profondément. Probablement, une analyse RMN sur les composites et les résidus pourrait nous apporter des explications à ce niveau.
- Au test NF P 92 503, nous pouvons nous attendre à des données probablement améliorées avec la formulation à base du SiDOPO, vu que le mélange s'enflamme beaucoup plus tard que ceux à base du SiP ou du DOPO. De plus, les résultats obtenus avec ce précurseur au cône calorimètre sont prometteurs. Ce serait également intéressant de comparer des composites à base de SiP et SiDOPO contenant le même taux de phosphore dans le but de voir si la couche formée avec le SiDOPO serait comparable à celle obtenue avec le C11SiP.
- Malheureusement, les propriétés mécaniques des composites préparés n'ont pas été étudiées dans ces travaux en détails (cf. annexe 6) et mériteraient une analyse plus approfondie.
- Il conviendrait aussi de compléter l'investigation sur l'origine de l'inflammation des mélanges à base des précurseurs silico-azotés.
- Ce serait également intéressant de compléter le bilan sur le suivi des réactions d'hydrolyse-condensation du précurseur SiN dans un milieu modèle NMA (N-méthylacétamide) à 30°C

CONCLUSION GÉNÉRALE

et d'identifier les différentes espèces hydrolysées et condensées. L'effet du milieu amide est également à mettre en évidence en effectuant la même étude mais dans un milieu éthanol deutéré.

- Enfin, le test UL 94 (annexe 6) a été réalisé sur un échantillon contenant juste 6%_m de SiP et le meilleur comportement au feu a été obtenu avec le mélange C11SiP. Ainsi, il conviendrait également de comparer le comportement au test UL94 du SiP, SiDOPO et DOPO par des formulations contenant le même taux de phosphore pour une meilleure évaluation.

ANNEXES

I. Décomposition thermique sous hélium des composites présentés dans le Chapitre IV

- Dégradation thermique du Cop-PA et des composites C7TTPI et C18SPN :

La décomposition du mélange C7TTPI a lieu en une seule étape avec une température maximale de décomposition de 441°C. Cependant, la dégradation du mélange C18SPN a lieu en 2 étapes successives entre 424 et 451°C, ceci est dû à la présence du SiP. Nous constatons également la formation d'un résidu plus important avec l'ajout du TTPI seul ou avec le SiP.

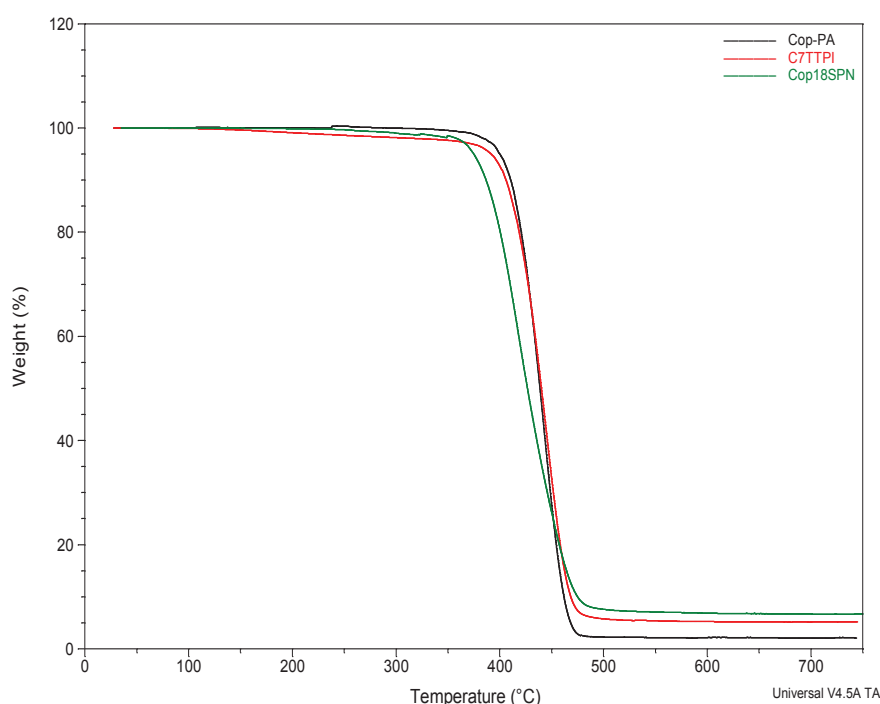


Figure 62. Courbes ATG sous He du Cop-PA et des composites C7TTPI et C18SPN.

- Dégradation thermique du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou DOPO :

Le mélange C12SiN présente une température de début de dégradation de 310°C. La décomposition a lieu en une seule étape avec une température maximale de 452°C et un résidu final de 4,9%. La décomposition du C10DOPO a lieu en 2 étapes entre 395 et 446°C avec un résidu final d'environ 3,5% et une T_{onset} de 333°C. Or, la température de début de décomposition du mélange C15SiNDOO est de 355°C avec la formation d'un résidu d'environ 7%.

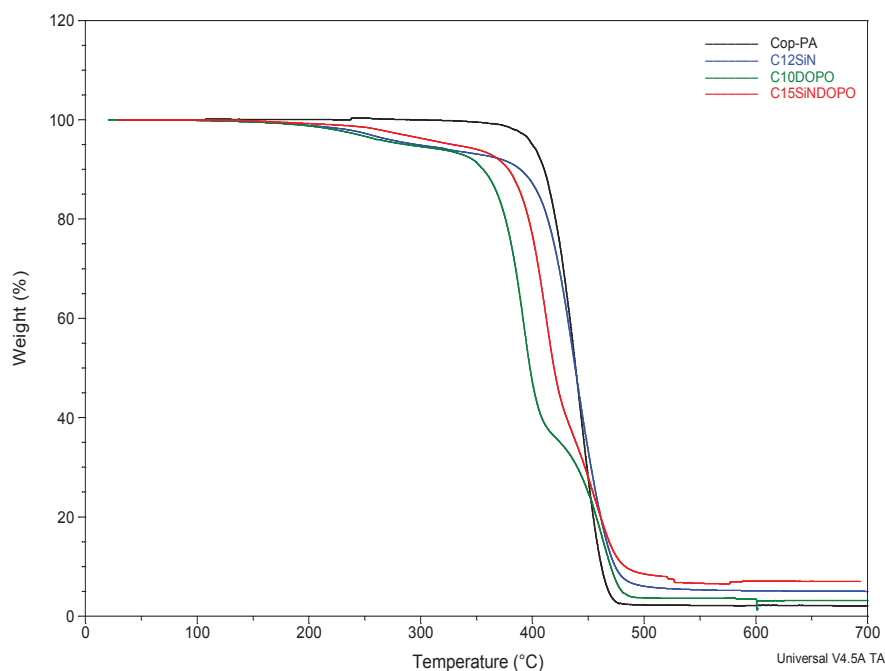


Figure 63. Courbes ATG sous He du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou DOPO.

- Dégradation thermique du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou EXOLIT OP 1312 :

Sous hélium, tous les matériaux se décomposent en une seule étape. La dégradation du C12EXOLIT commence à 371°C avec une T_{\max} de 448°C et une masse résiduelle à 700°C de 4,8%. La dégradation du composite C15SiNEXOLIT commence à 334°C avec une température maximale de dégradation vers 452°C et un résidu d'environ 10,3%.

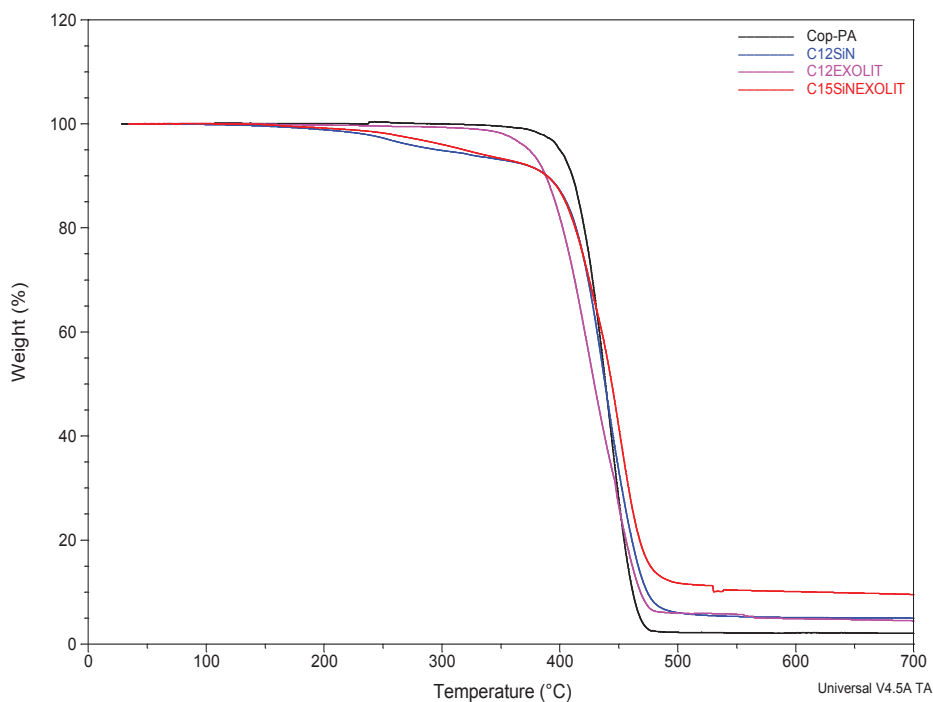


Figure 64. Courbes ATG sous He du Cop-PA et des systèmes SiN et/ou EXOLIT.

- Dégradation thermique du Cop-PA, C11SiP et des composites à base de la mélamine :

Le composite à base de SiP commence à se dégrader à une température plus faible (332°C) que le Cop-PA pur. Le composite C11Mél commence à se décomposer vers 309°C. Avec le composite C27SiPm, une perte d'environ 16% est observée entre 101 et 310°C, conduisant à une température de début de dégradation d'environ 269°C.

La décomposition de tous les composites à base de SiP a lieu en deux étapes alors que celle pour le composite C11Mél a lieu en une seule étape avec un maximum de début de dégradation de 448°C. Selon la nature du composé analysé, la présence d'un résidu après la dégradation est notable dans la nacelle. Nous avons retrouvé les taux résiduels suivants : Cop-PA (2%), C11SiP (4,6%), C11Mél (2,3%), C11SiPm (4,6%) et C27SiPm (6,5%).

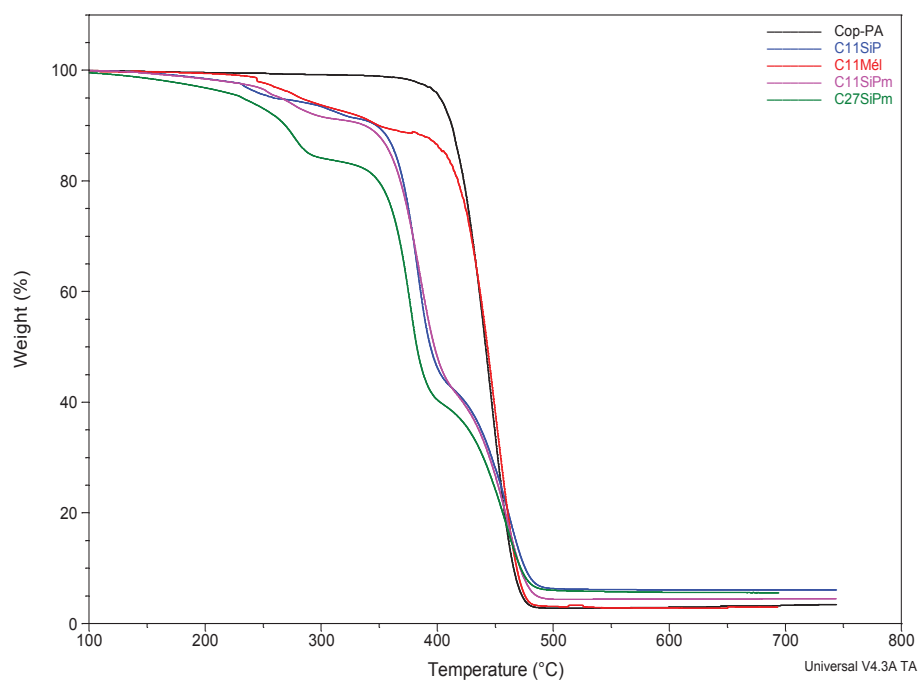


Figure 65. Courbes ATG sous He du Cop-PA, C11SiP et des composites à base de la mélamine.

II. Comportement rhéologique des composites

- Comportement rhéologique du Cop-PA, C11SiP et des composites à base de la mélamine :

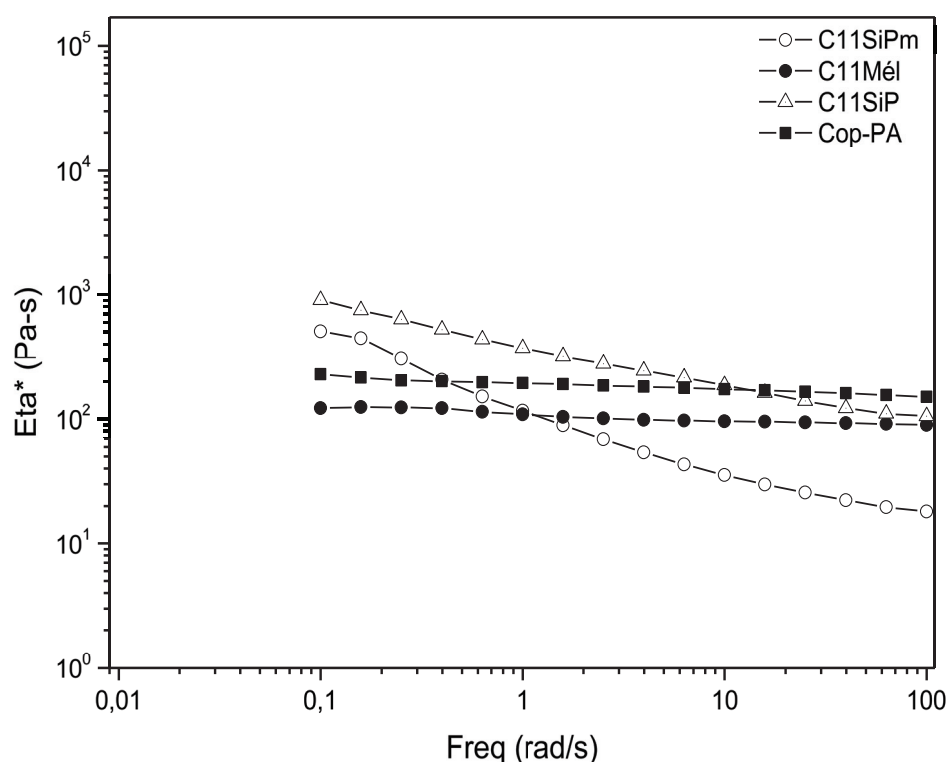


Figure 66. Evolution de la viscosité en fonction de la fréquence pour les composites à base de SiP et/ou de mélamine.

Le comportement rhéologique du copolymère est parfaitement Newtonien. Avec l'ajout de la mélamine, nous observons la même allure du rhéogramme du copolymère mais une viscosité plus faible, ceci nous laisse penser que la mélamine joue un rôle légèrement plastifiant dans le polyamide. Avec l'ajout du SiP, nous observons une augmentation de la viscosité à basse fréquence, cette augmentation n'est pas tellement significative pour parler d'une réticulation. En présence du mélange SiP+Mélamine, un effet intéressant apparaît, la viscosité est faible pour des fréquences élevées, comme s'il y a eu un effet de coupure de chaînes suivi d'un branchement aux basses fréquences d'où l'augmentation de la viscosité. L'effet de la

combinaison de ces deux produits conduit au changement du comportement rhéologique du matériau.

- Comportement rhéologique du Cop-PA, C11SiP et des composites à base du DOPO et l'Exolit OP 1312

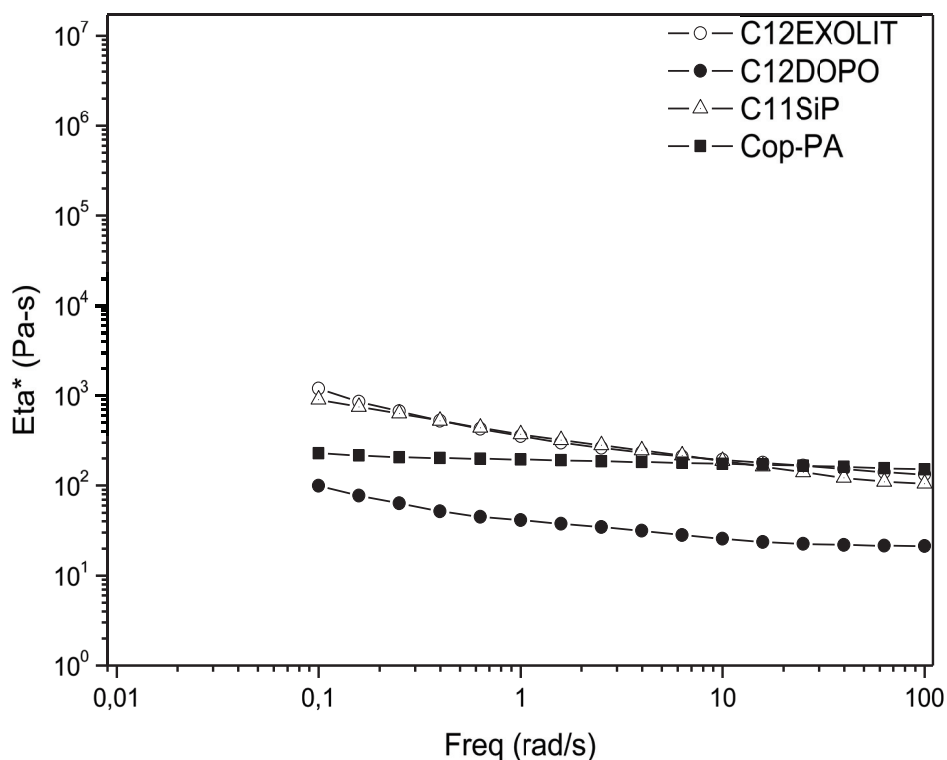


Figure 67. Evolution de la viscosité en fonction de la fréquence pour les composites à base de phosphore.

La figure ci-dessus présente le comportement rhéologique des trois composites à base de phosphore. La courbe du C12EXOLIT présente un comportement similaire que le C11SiP. Alors que l'ajout du DOPO montre un effet très fluidifiant, voir une coupure de chaînes vu la viscosité faible.

- Comportement rhéologique du Cop-PA, C12SiN et des composites à base du DOPO et l'Exolit OP 1312

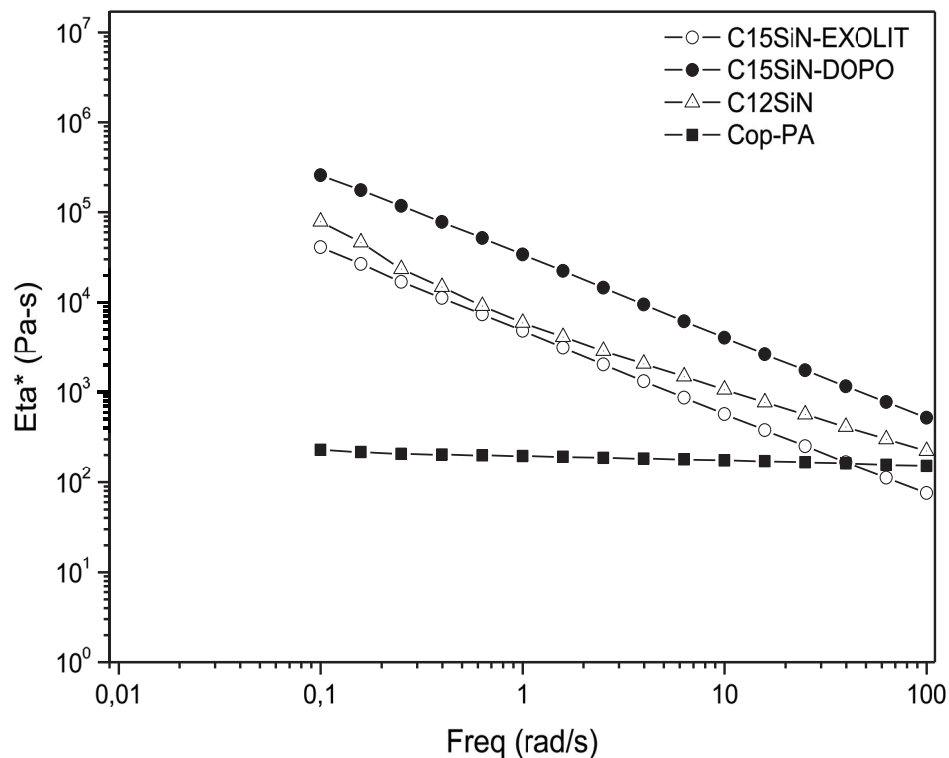


Figure 68. Evolution de la viscosité en fonction de la fréquence pour les composites à base de SiN et/DOPO ou Exolit.

Le comportement rhéologique du mélange à base de la charge silico-azotée SiN ainsi que les composites C12SiN-DOPO et C12SiN-EXOLIT est présenté ci-dessus. Lors des essais au rhéomètre, nous avons observé une expansion significative des échantillons, de ce fait les mesures des couples de force sont relativement faussées. D'une manière générale, nous observons pour les trois échantillons une augmentation très importante de la viscosité au cours du test ou un effet rhéofluidifiant. L'ajout de ces charges entraîne une grande modification des propriétés rhéologiques du matériau, caractéristique d'un comportement pseudo-plastique.

III. RMN du solide sur le résidu C11SiP

Une analyse de RMN du solide du ^1H , ^{31}P et ^{29}Si a été réalisée sur le résidu du test au feu C11SiP.

Le spectre obtenu en RMN du solide du ^1H est présenté sur la **Figure 69**.

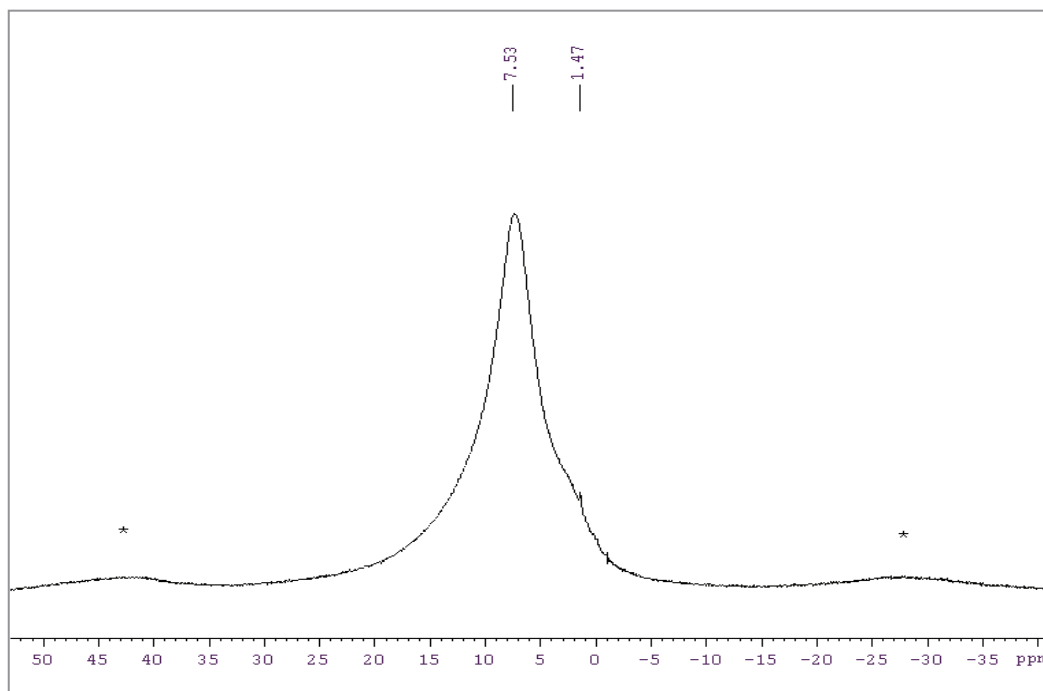


Figure 69. Spectre de RMN solide du ^1H du résidu C11SiP.

Ce spectre confirme la présence de protons dans le résidu. Nous distinguons un pic majoritaire vers 7,5 ppm, ce signal correspond principalement aux protons aromatiques [1]. Nous remarquons également la présence d'un petit épaulement vers 1,5 ppm qui correspond aux protons CH_2 non aromatiques.

L'analyse du résidu en RMN du ^{31}P présentée sur la **Figure 70** montre la présence de plusieurs signaux.

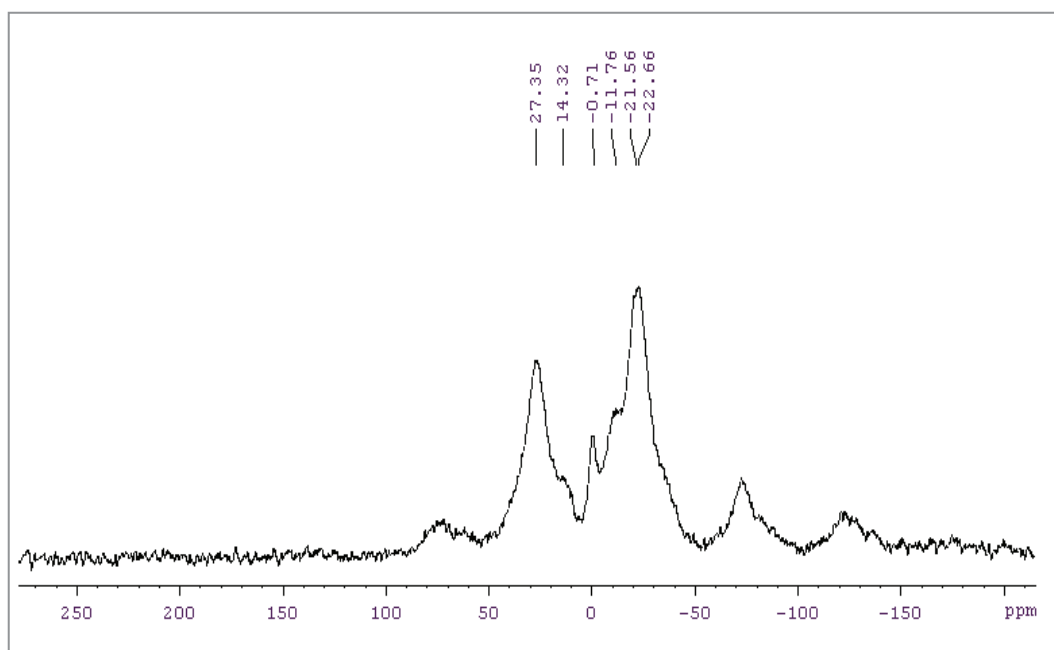


Figure 70. Spectre RMN du ^{31}P du résidu C11SiP.

Le pic à 27 ppm correspond probablement à la formation des liaisons P-O-P de la fonction phosphonate du SiP. Le pic vers -0,7 ppm peut être attribué à l'acide phosphorique [2]. Les pics entre -11,8 et -22,7 ppm sont probablement attribués aux groupements centraux d'une chaîne polyphosphate [3].

Le spectre RMN du silicium ci-dessous, montre des signaux à -101,7 et -112,3 ppm qui ont été déjà observés pour des structures cristallines du $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$. Ces déplacements correspondent à un Si (IV) qui forme des liaisons Si-O-P [4] (**Figure 72**).

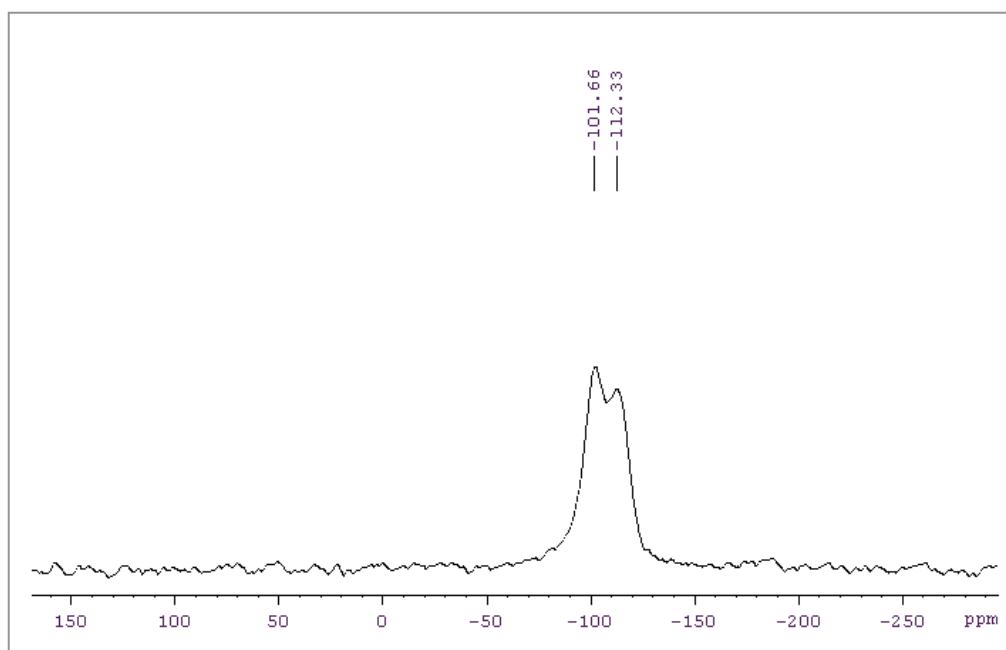


Figure 71. Spectre RMN du solide du ^{29}Si du résidu C11SiP.

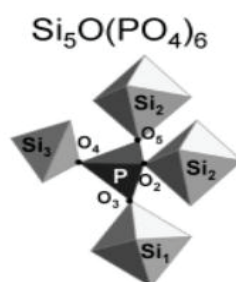


Figure 72. Structure cristalline $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$ et représentation de la liaison Si-O-P observée [4].

IV. Analyse structurale du précurseur TTPI

Les spectres RMN du ^1H , ^{13}C et ^{29}Si dans le chloroforme (CDCl_3) deutéré sont présentés dans les figures ci-dessous.

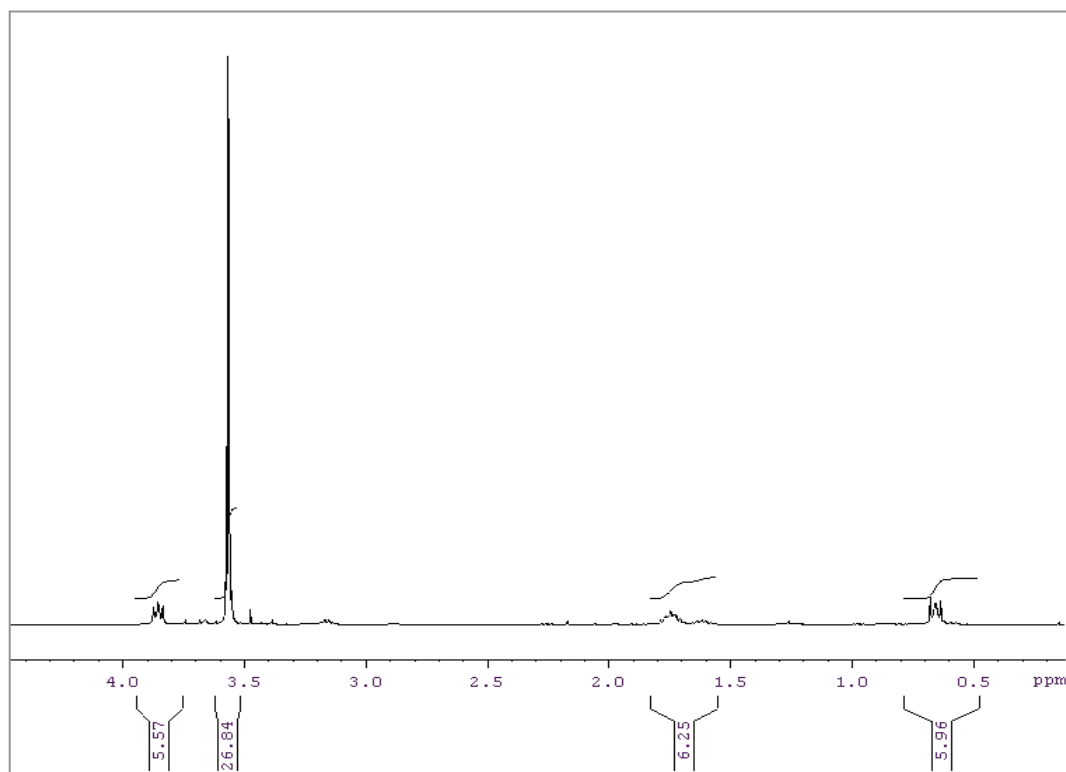


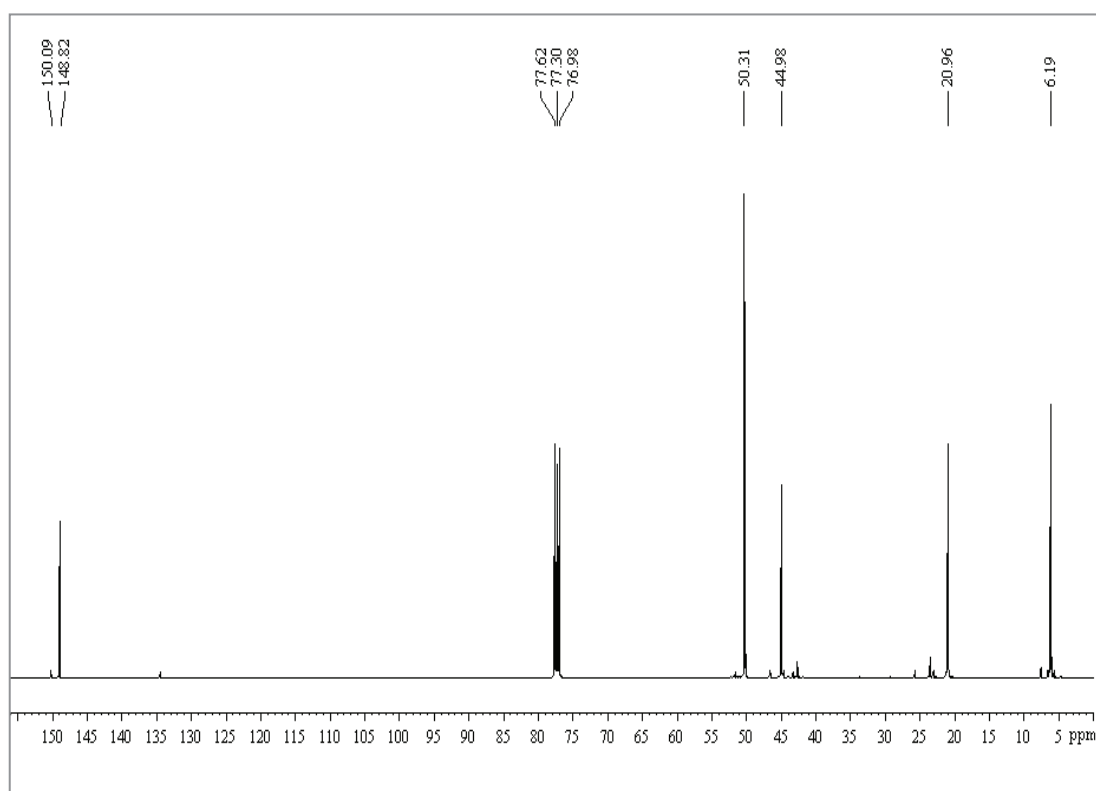
Figure 73. Spectre RMN du ^1H du TTPI.

Le spectre RMN ^1H montre la présence de 4 signaux correspondant aux 4 différents protons de structure. Le triplet vers 0,65 ppm correspond aux 6 protons du groupement $-\text{CH}_2\text{-Si}$. Le deuxième signal vers 1,62 ppm est attribué aux 6 protons du groupement $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$. Le singulet très intense à 3,56 ppm correspond aux 27 protons du groupement $-\text{O-CH}_3$. Enfin, le triplet vers 3,85 ppm est attribué aux 6 protons du groupement $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$.

Le spectre RMN ^{13}C (**Figure 74**) montre la présence de 5 signaux correspondant aux 5 différents carbones de la structure. L'attribution des déplacements chimiques est présentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 30. Attribution des déplacements chimiques en RMN ^{13}C du TTPI.

δ (ppm)	Attribution
6,2	$-\text{CH}_2\text{-Si}$
21,0	$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$
45,0	$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$
50,3	$-\text{O-CH}_3$
148,8	$-\text{N-C=O}$
77,3	CDCl_3

**Figure 74.** Spectre RMN du ^{13}C du TTPI.

Le spectre du silicium (**Figure 75**) montre la présence du signal du monomère (T^{00}) du TTPI vers -43,2 ppm [5]. La présence de plusieurs petits pics entre -42 et -43 ppm peut être probablement due à une pré-hydrolyse du précurseur vu la réactivité très élevée des groupements méthoxysilanes ou à la présence de quelques résidus lors de la synthèse de ce produit.

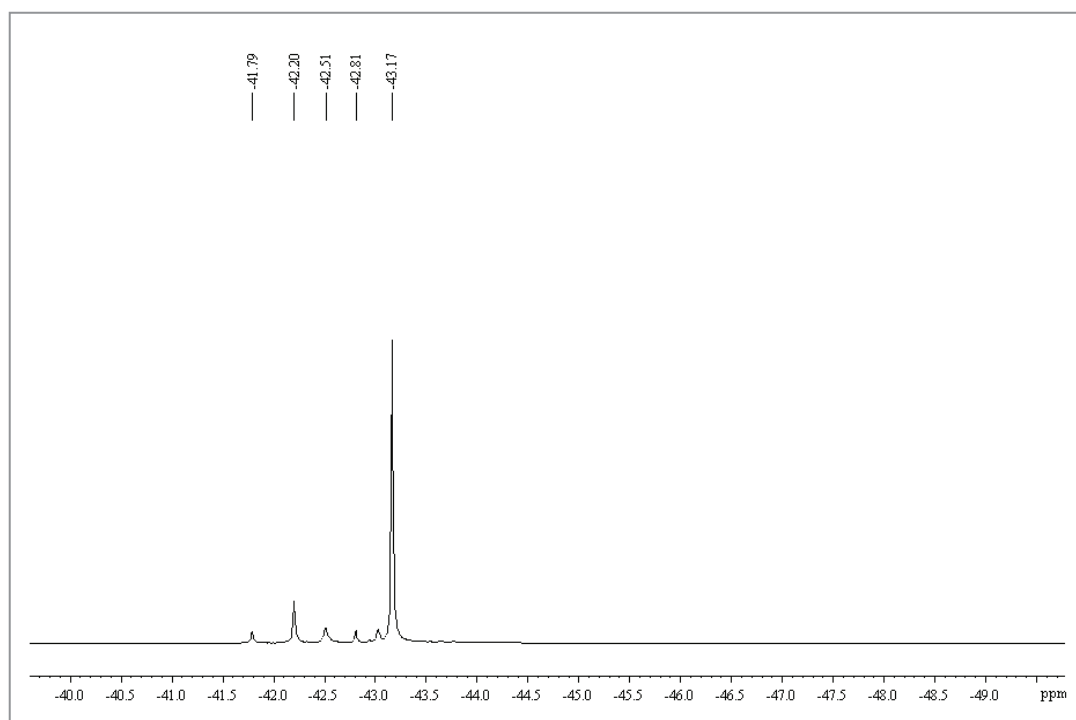


Figure 75. Spectre RMN du ^{29}Si du TTPI.

V. Analyse structurale du précurseur SiN

Les spectres RMN du ^1H , ^{13}C et ^{29}Si dans le chloroforme (CDCl_3) deutéré sont présentés dans les figures ci-dessous.

Le spectre RMN ^1H montre la présence de 8 signaux correspondant aux 8 différents protons de la structure. L'attribution des signaux est présentée sur la **Figure 76**.

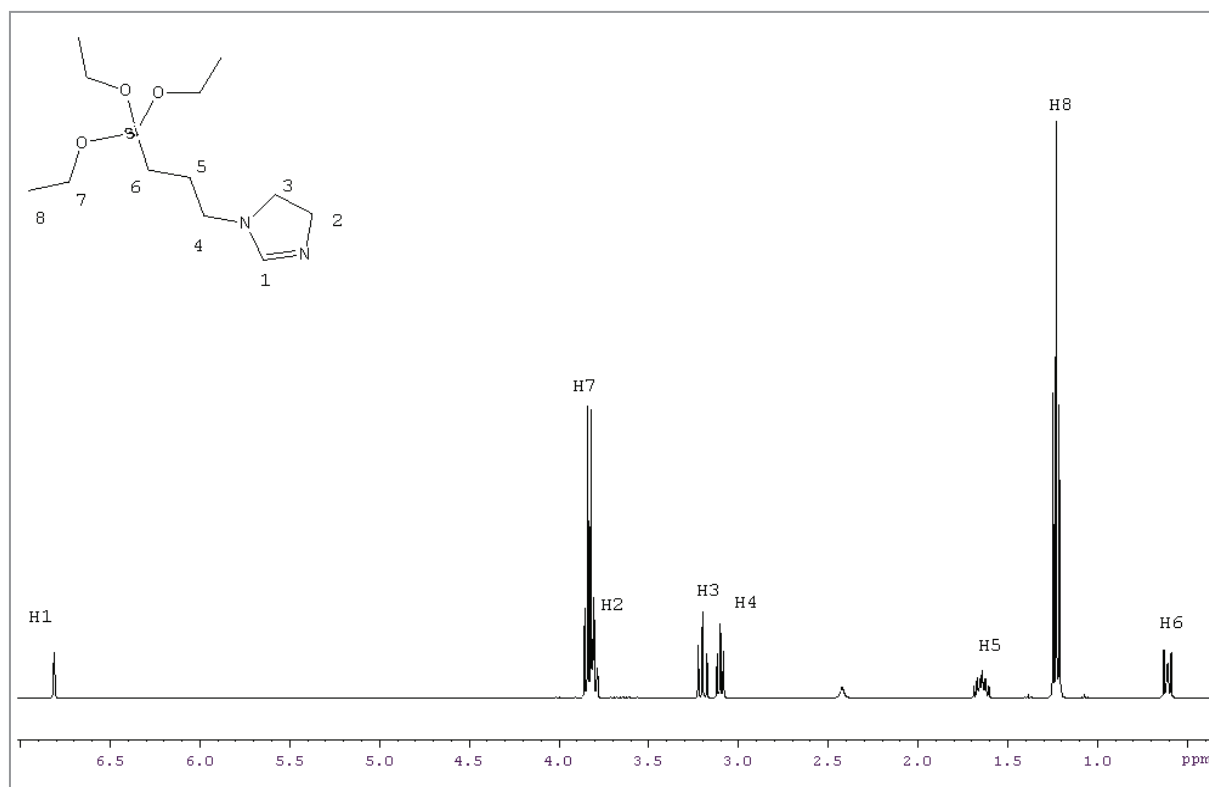


Figure 76. Spectre RMN du ^1H du SiN.

Le spectre RMN ^{13}C (**Figure 77**) montre la présence de 8 signaux correspondant aux 8 différents carbones de la structure. L'attribution des déplacements chimiques est présentée sur la figure ci-dessous.

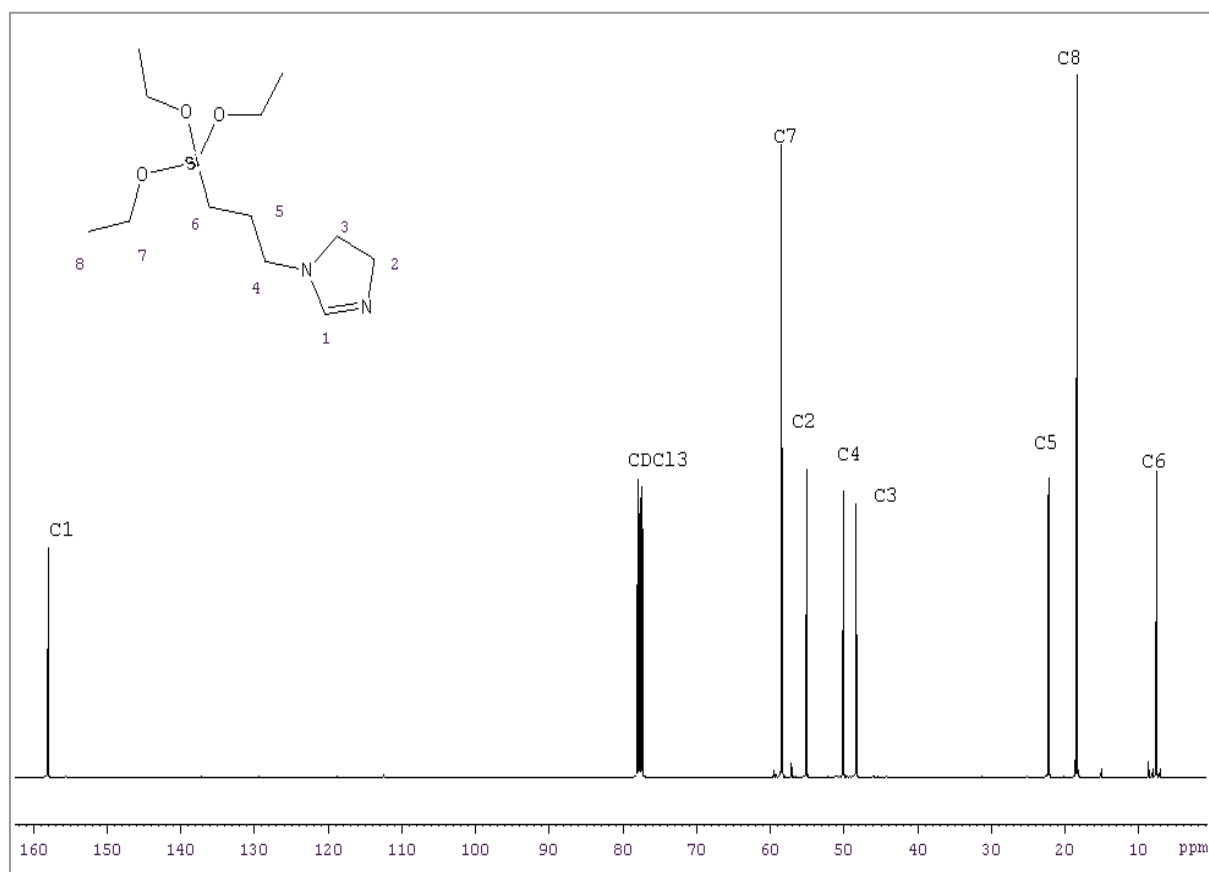


Figure 77. Spectre RMN du ^{13}C du SiN.

Le spectre RMN du silicium (**Figure 78**) indique la présence de deux signaux à -46,2 et -53,6 ppm. Le signal à -46,2 ppm est attribué au monomère (T^{00}) du SiN. Le deuxième signal à -53,6 ppm peut être probablement attribué à un résidu lors de la synthèse de ce produit.

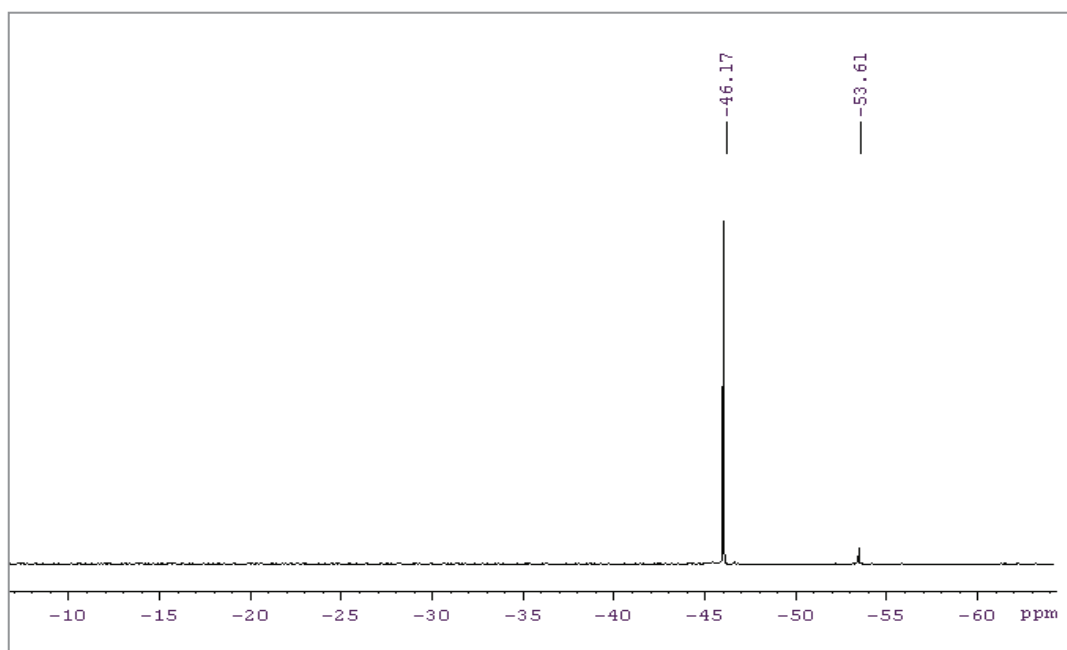


Figure 78. Spectre RMN du ^{29}Si du SiN.

VI. Tests mécaniques et tests au feu réalisés par la société Addiplast

Dans le cadre de notre étude, trois mélanges ont été préparé par le partenaire industriel Addiplast afin d'évaluer les propriétés mécaniques et les performances feu de quelques systèmes. Les mélanges testés sont : la référence Cop-PA, un copolymère chargé 6%_m de SiP (C6SiP) et un composite chargé 15%_m d'Exolit OP1312 (C15EXOLIT). Le **Tableau 31** regroupe les résultats obtenus pour les différents mélanges.

Tableau 31. Résultats des tests réalisés par la société Addiplast.

FORMULATION	Cop-PA	C6SiP	C15EXOLIT
UL 94 sous 1,6 mm	V2	NC	V2
ILO (%)	28	22	29
Fil incandescent (°C)	750	750	650 – 5s 960 – 30s
Essai de traction	Contrainte au seuil d'écoulement : 78 MPa Contrainte à la rupture : 57 MPa Allongement à la rupture : 20 %	Contrainte au seuil d'écoulement : 69 MPa Contrainte à la rupture : 52 MPa Allongement à la rupture : 40 %	Contrainte au seuil d'écoulement : 63 MPa Contrainte à la rupture : 62 MPa Allongement à la rupture : 6 %

Nous avons obtenu une classification V-2 pour le Cop-PA et le C15EXOLIT, alors que le C6SiP est non classé.

La valeur de l'indice limite d'oxygène pour le copolymère est de 28%, ce qui signifie qu'il a relativement une inflammabilité faible, avec l'ajout de 6%_m de SiP, la valeur ILO diminue à 22% (inflammabilité élevée). En présence de 15%_m d'Exolit OP 1312 l'inflammabilité du matériau est relativement faible, elle augmente de 1% en comparaison avec le Cop-PA seul.

L'index obtenu au fil incandescent est le même pour le Cop-PA et le C6SiP, à savoir 750°C. Toutefois, un comportement différent au niveau de l'écoulement a été constaté avec une fuite de la matière dans le cas du Cop-PA seul supprimant le contact entre le fil incandescent et la plaque ce qui permet l'arrêt de la combustion. Au contraire, la fine couche créée en surface de l'échantillon C6SiP permet d'éviter la dégradation totale de la plaque jusqu'à 750°C mais

n'est pas suffisamment résistante pour des températures supérieures. L'index obtenu avec l'échantillon C15EXOLIT est 960°C. En effet, pour une température du fil de 650°C, et après l'application du fil contre la plaque pendant 30s, le matériau met 5s pour s'éteindre. Pour une température du fil de 960°C, il met 30s pour s'éteindre.

Avec l'ajout du SiP, les résultats des essais de traction montrent une légère diminution des valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement et de la contrainte à la rupture avec un allongement important du matériau (matériau malléable). Ces observations mettent en évidence un rôle légèrement plastifiant du SiP. Alors que l'ajout de l'Exolit rend le matériau fragile vu la diminution importante de la valeur de l'allongement à la rupture.

VII. Références Bibliographiques

- [1] Bourbigot S, Bras ML, Delobel R. Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system. *Carbon*. 1993;31:1219-30.
- [2] Berger S, Braun S, Kalinowski H-O. *NMR Spectroscopy of the Non-Metallic Elements* 1997.
- [3] Theil P. Synthèse de nouveaux ignifugeants par génération in situ de charge inorganique à base de phosphore en matrice polymère fondu 2008.
- [4] Coelho C, Azais T, Bonhomme-Courty L, Laurent G, Bonhomme C. Efficiency of the refocused P-31-Si-29 MAS-J-INEPT NMR experiment for the characterization of silicophosphate crystalline phases and amorphous gels. *Inorganic Chemistry*. 2007;46:1379-87.
- [5] Watson H, Norstrom AEE, Matisons JG, Root A, Rosenholm JB. Deposition of amine functional silanes onto E-glass fibres, an NMR study. *J Adhes Sci Technol*. 2001;15:1103-17.

AUTEUR : JIHANE SAHYOUN

DIRECTEUR : PHILIPPE CASSAGNAU

TITRE DE LA THÈSE EN FRANÇAIS

Développement de nouveaux matériaux polymères ignifugeants par la voie extrusion réactive

RÉSUMÉ DE LA THÈSE EN FRANÇAIS

L'objectif principal de ce travail concerne le développement de nouveaux matériaux polymères techniques ou composites anti-feu, éco-compatibles, tout en incorporant un faible taux de charges dans le but de conserver les performances physiques et mécaniques des matériaux élaborés, pour des applications axées sur la fabrication de fils ignifuges. L'étude est basée sur la génération *in situ* de charges inorganiques fonctionnalisées en matrice polymère fondu au cours du procédé d'extrusion par des réactions d'hydrolyse-condensation des précurseurs alcoxysilanes. Les caractérisations morphologiques et chimiques ont mis en évidence la formation de ces composites. La compréhension des mécanismes d'ignifugation mis en jeu a mis en évidence une nette modification du comportement au feu du matériau avec l'ajout de charges silicophosphorées ce qui prouve l'intérêt de disperser les fonctions ignifugeantes par cette approche originale. Une ouverture sur les systèmes azotés a été également mise en évidence. Les performances feu évaluées à l'aide d'un microcalorimètre à combustion et d'un calorimètre à cône ont également permis de comparer des composés phosphorés introduits par la voie additive avec la charge silicophosphorée générée *in situ*.

TITRE DE LA THÈSE EN ANGLAIS

Developpement of new flame retardant polymers via reactive extrusion process

RÉSUMÉ DE LA THÈSE EN ANGLAIS

The main objective of this work is the development of new fire retardant, eco-friendly, engineering composites, with the incorporation of a low load of fillers in order to maintain the physical and mechanical properties. The study is based on the *in situ* generation of functionalized inorganic fillers in the polymer matrix during the melt extrusion process by hydrolysis-condensation reactions of alkoxysilane precursors. Morphological and chemical characterization revealed the formation of these composites. Fire tests data showed a significant modification in the fire behaviour of the materials with the addition of the silico-phosphorylated fillers, which proves the interest of dispersing the fire retardant functions by this novel approach. An opening on nitrogen systems was also highlighted. The fire performance evaluated using a microcalorimeter and a combustion cone calorimeter was also used to compare phosphorus compounds introduced by the additive approach and the silico-phosphorylated filler generated *in situ* the molten copolymer.

